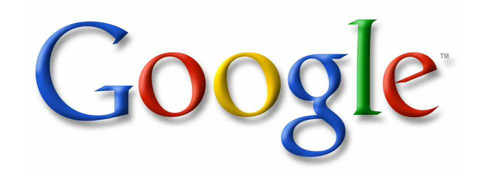
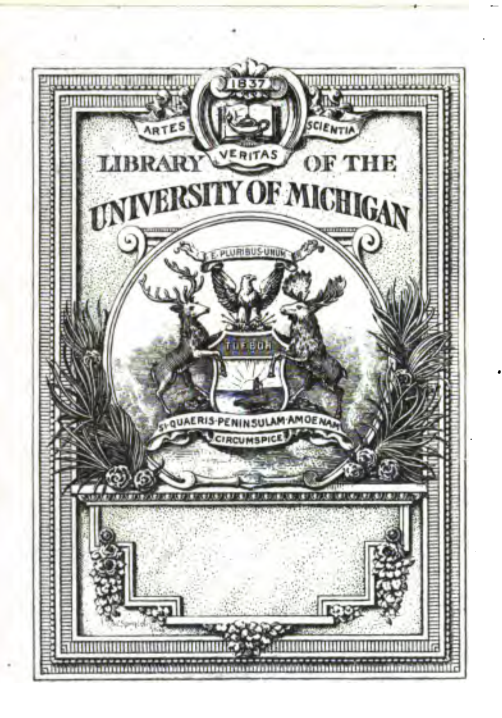
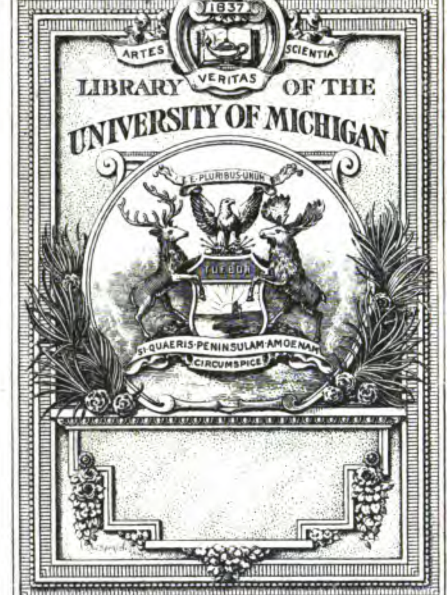
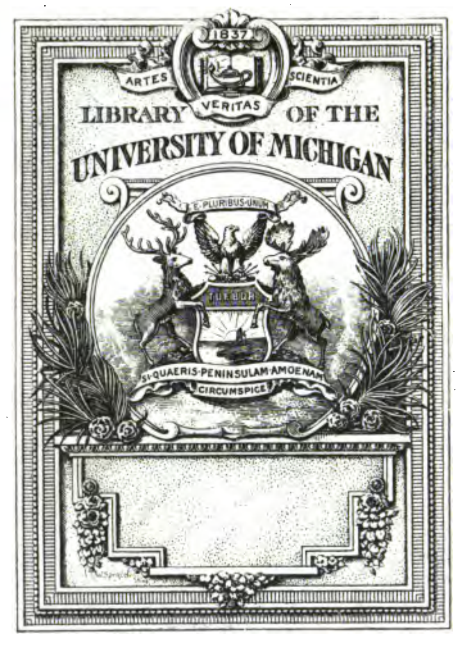


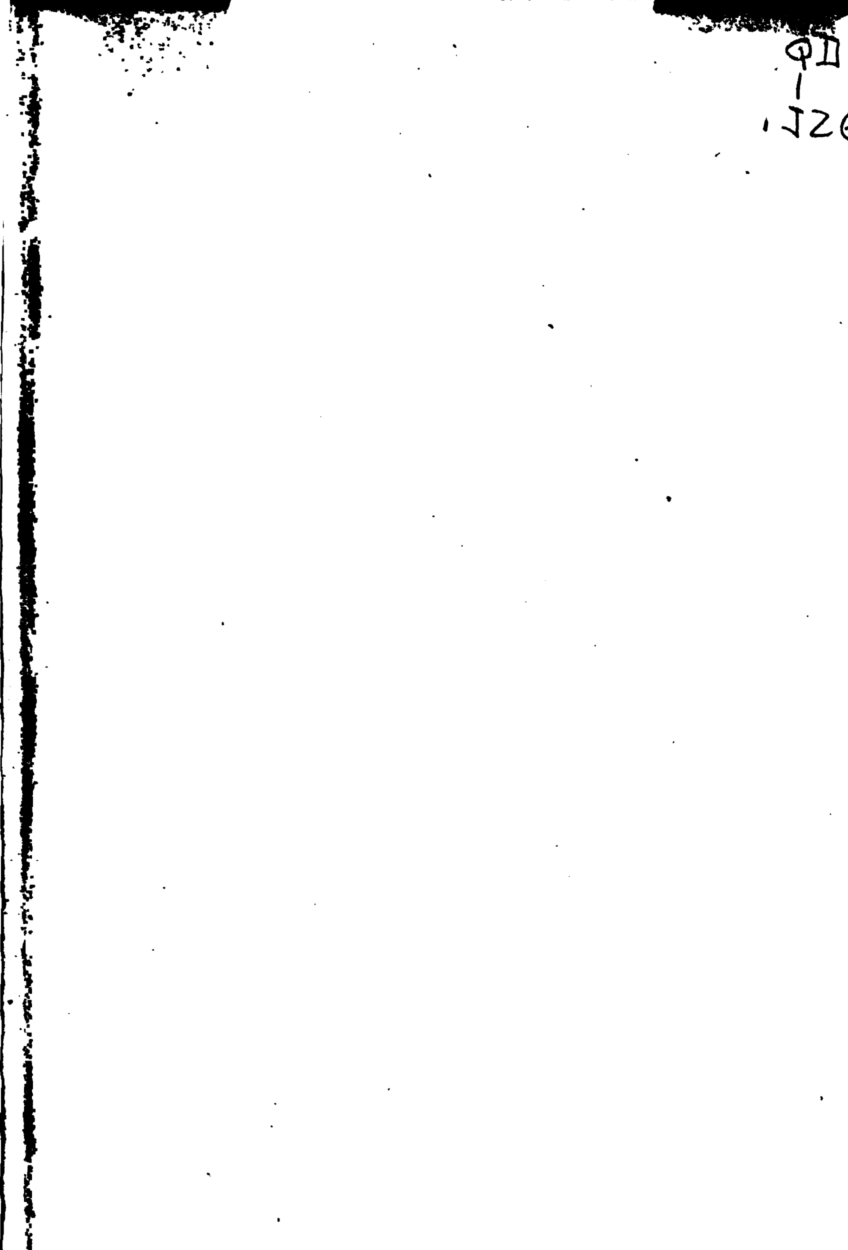


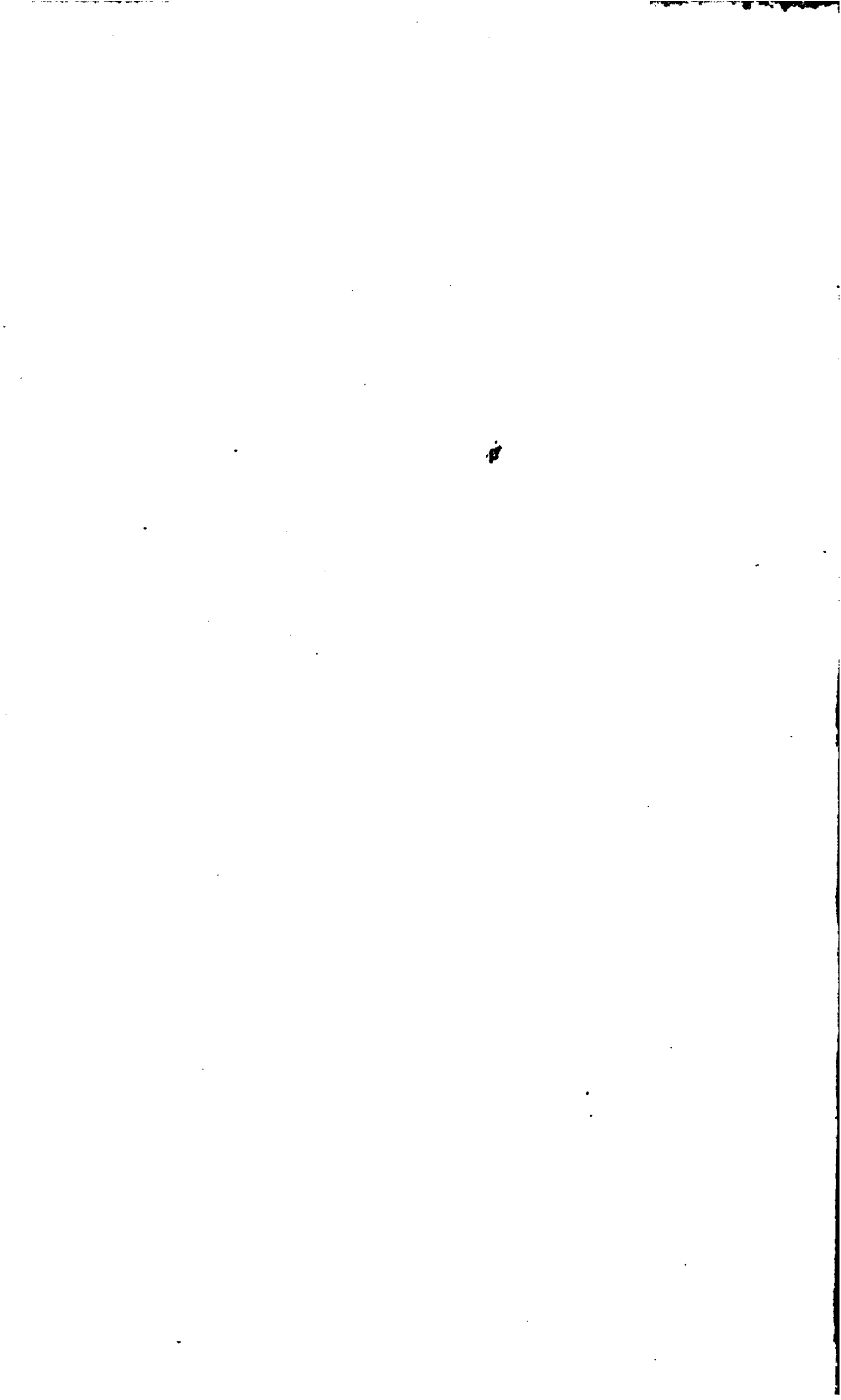

1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE


1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE




1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





Jahres-Bericht

über

die Fortschritte

der

Chemie und Mineralogie;

von

Jacob Berzelius.

Eingereicht an die schwedische Akademie der Wissenschaften
den 31. März 1843.

Dreiundzwanzigster Jahrgang.

Tübingen,
Laupp'sche Buchhandlung.
1844.

Inhalt.

Unorganische Chemie.

Mineralogie.

Pflanzenchemie.

Thierchemie.

Unorganische Chemie.

Physikalisch-chemische Verhältnisse.

Kopp*) hat eine Fortsetzung seiner Untersuchungen über die specifischen Volumina der Körper mitgetheilt. Ihr hauptsächlichster Zweck ist, den Einfluss darzulegen, welchen die Wärme dabei ausübt.

Specifische Volumina.

Seine erste Betrachtung darüber betrifft den Umstand, dass bei Körpern, die sich in Gasform vereinigen, ohne dass nachher das Gas der Verbindung ein geringeres Volum als das der Bestandtheile einnimmt, bei denen also, so lange sie Gasform haben, keine Condensation stattfindet, ihr Volum, wenn sie bis zur flüssigen oder festen Form abgekühlt worden sind, verglichen mit dem der Bestandtheile bei einerlei Form und Temperatur, ein geringeres specifisches Volum ausweist, als wie aus der Zusammenlegung der Bestandtheile folgt. Dadurch ist er zu dem Resultat gekommen, dass diese Abweichung verschwindet, wenn man das Volum der Verbindung vergleicht mit dem der Bestandtheile,

*) Poggend. Ann. LVI, 371.

entweder bei dem Siedepunkte eines jeden derselben oder bei einer gleichen Anzahl von Graden darunter, d. h. bei den ungleichen Temperaturen, in welchen jeder Bestandtheil einerlei Tension besitzt und in welchen das Gas derselben eine Quecksilbersäule von gleicher Höhe trägt. Er nennt sie deshalb *correspondirende Temperaturen*.

Zur Unterstützung dieser Ansicht führt er als Beispiel den Alkohol an. Einige Chemiker stellen sich vor, dass der Alkohol aus 1 Atom Aether und 1 Atom Wasser zusammengesetzt und also Aetherhydrat sei. Das specif. Gewicht des Alkohols in Gasform ist so beschaffen, dass wenn sich 1 Volum Aethergas und 1 Vol. Wassergas zu 2 Volumen vereinigt haben, so besitzt diese Verbindung das specif. Gewicht des Alkoholgases. Aber werden diese specifischen Volumina nun in flüssiger Gestalt verglichen, z. B. bei + 12°,5, so erhält man:

Volum des Aethers — = 643,4
Volum des Wassers — = 112,5
755,9.

Das specifische Volum des Alkohols ist bei + 17°,8 nur 729,9 und es muss also bei + 12°,5 noch geringer sein. Vergleicht man sie dagegen bei den Siedepunkten dieser Flüssigkeiten, für den Aether = + 35°,7, für das Wasser = + 100°, und für den Alkohol = + 78°,4, so erhält man das Volum des

Aethers = 668
Wassers = 117
zusammen = 785,

und das des Alkohols = 782, eine Abweichung,

die wohl der Unmöglichkeit zugeschrieben werden kann, diese Bestimmungen absolut richtig zu machen.

Diese Beobachtung ist für die Lehre von den specifischen Volumen der Körper von grosser Wichtigkeit. Es ist klar, dass wenn die Cohaesionskraft zwischen ungleichen Materien ungleich stark ist und der Einfluss der Wärme in einer dieser Kraft entgegengesetzten Richtung wirkt, so kann das Resultat der entgegengesetzten Wirkung dieser einander widerstrebenden Kräfte nicht dasselbe bei gleichen Temperaturen sein, sondern man muss für jeden Körper seinen Ausgangspunkt von derjenigen Temperatur nehmen, in welcher das Resultat gleich ist, d. h. bei welcher der feste Körper in den flüssigen und der flüssige in Gas übergeht, da man anzunehmen berechtigt ist, dass bei einer gleichen Anzahl von Graden unter derselben die wechselseitige Wirkung der einander entgegengesetzten Kräfte einen proportionalen Widerstand der Cohaesionskraft gegen die Wärme ausweise.

Dies kann also eine wichtige Berichtigung werden, wenn man die Volumina der einfachen Körper mit einander, oder die der zusammengesetzten Körper unter sich vergleicht. Aber es kann niemals dahin führen, wie das hier angeführte Beispiel auszuweisen scheint, dass die Summe der Volumina der Bestandtheile unverändert in einem zusammengesetzten Körper enthalten sei. Dies ist auch wohl nicht Kopp's Meinung gewesen, wiewohl das angeführte Beispiel darauf hinzudeuten scheint.

Ich will daher diesen Gegenstand in eine ge-

nauere Betrachtung ziehen. Wenn sich die Atome eines und desselben Grundstoffs zu einem festen oder flüssigen Körper vereinigen, so geschieht dies durch die Cohaesionskraft, wobei aber die Gegenwart einer grösseren oder geringeren Quantität von Wärme bestimmbar den Abstand verändert, in welchem sich die Atome durch die Cohaesionskraft einander nähern können. Dazu kommt noch, dass die Cohaesionskraft bei demselben Grundstoffe im ungleichen allotropischen Zustande einen ungleichen Einfluss ausübt, wie wir z. B. bei dem Diamant und Graphit sehen.

Die Kraft dagegen, durch welche zwei Körper chemisch vereinigt werden, ist von anderer Art, und diese Vereinigung geschieht auch unter anderen Umständen, so dass der Zusammenhang zwischen den ungleichartigen Atomen in einen zusammengesetzten Körper eine andere Ursache hat, wie der zwischen den gleichartigen Atomen eines einfachen oder eines zusammengesetzten Körpers. Die Wärme wirkt nicht darauf, oder wenn sie Wirkungen darauf ausübt, so sind diese keine progressive, sondern sie geschehen in bestimmten Temperaturen auf ein Mal, und sie bestehen, wie wir glauben, in der Hervorbringung oder in der Aufhebung des elektrochemischen Gegensatzes zwischen den Bestandtheilen, der die Grundursache der Vereinigung ist. Es ist klar, dass die Veränderung im specifischen Volum, welche hierdurch entstehen kann, nichts mit der zu thun hat, welche die Folge einer grösseren oder geringeren Cohaesionskraft zwischen gleichartigen Atomen ist, und für welche das hier von Kopp beobachtete Verhalten eigentlich gilt.

Was das hier angeführte Beispiel vom Alkohol anbetrifft, so zeigt es sich leicht, dass es nicht dazu angewandt werden kann, um dieses Verhalten auch auf die chemische Vereinigung auszudehnen. Die Meinungen über die Zusammensetzung des Alkohols sind getheilt. Mehrere Chemiker betrachten ihn freilich noch als Aetherhydrat, aber die Gründe gegen diese Ansicht sind so überwiegend, dass sich dieselbe schwerlich wird behaupten können. Von diesen Gründen will ich nur den einzigen erwähnen, dass der Alkohol nicht durch Körper, welche das grösste Vereinigungsstreben zu Wasser besitzen, nämlich durch Baryterde, Kalkerde, u. s. w., des Wassers beraubt und dadurch in Aether verwandelt werden kann, und dass der letztere sich in Wasser auflöst, ohne sich wieder in Alkohol zu verwandeln. Es ist also klar, dass der Alkohol nicht Aether + Wasser ist. Das Resultat von Kopp's Untersuchung, dass nämlich das specifische Volum des Alkohols mit dem gleich ist, welches durch die Vereinigung mit Wasser und Aether zu gleichen Volumen ohne Contraction entstehen würde, ist dessen ungeachtet leicht begreiflich dadurch, dass die durch die chemische Vereinigung der Bestandtheile entstandene Condensation um so viel grösser in dem Alkohol, als in dem Aether, und um so viel geringer als in dem Wasser ist, dass sie in der Mitte zwischen beiden liegt. Kopp's Untersuchung kann also ein richtiges Resultat gegeben haben, ohne dass jedoch daraus folgt, dass die Temperatur einen Einfluss auf die Veränderung im specifischen Volum ausübt, welche durch eine chemische Vereinigung der Grundstoffe entsteht.

Er hat ferner gezeigt, dass die kleinen Unterschiede, welche zwischen den specifischen Volumen des Chlors, Broms und Jods stattfinden, ganz verschwinden, wenn man sie bei correspondirenden Temperaturen vergleicht.

Wendet man dies auf Metalle in der Art an, dass die correspondirenden Temperaturen zu einer gleichen Anzahl von Graden unter den Schmelzpunkten derselben reducirt werden, so ergibt es sich, dass diejenigen Metalle, deren specifische Volumina, so wie sie nach der bisher angewandten Methode bestimmt worden sind, einander nahe kommen, sich noch mehr nähern, wenn man sie bei correspondirenden Temperaturen vergleicht, so dass man sie mit aller Sicherheit für vollkommen gleich annehmen kann, und dass eine Abweichung nur von der Unsicherheit in den genauen Gradzahlen der Schmelzpunkte derselben herrühren kann.

Als Beispiele davon hat er das Eisen und Kupfer, so wie Platin und Palladium aufgestellt. Aus diesem Umstande folgt auch, dass sich diese Metalle durch einen gleichen Zufluss von Wärme ungleich ausdehnen müssen, und er hat durch factische Beweise darzulegen gesucht, dass die Grösse der beobachteten Ausdehnung derselben durch Wärme für eine bestimmte Anzahl von Thermometergraden mit der Berechnung nach dem vorhin angeführten Verhalten übereinstimmt.

Hierdurch wird er ferner zu dem Schluss geführt, dass die Metalle, welche ungleiches specifisches Volum besitzen, dasselbe auch in derselben Proportion ungleich bei verschiedenen correspondirenden Temperaturen haben müssen, wo-

für er den Beweis von solchen Metallen hernimmt, deren Ausdehnung in der Wärme durch Versuche einigermassen nahe bestimmt worden ist, z. B. Zinn, Wismuth, Blei, Zink, Gold, Silber, Platin und Palladium, von denen die Resultate der Berechnung tabellarisch aufgestellt worden sind.

Das Gesetz für diese Verhältnisse kann in Folgendem zusammengefasst werden: die specifischen Volumina der einfachen Körper (oder die einfachen Multipla oder Submultipla derselben) nehmen bei gleicher Erwärmung gleich zu, wenn man von derselben Temperatur ausgeht, und wenn die Schmelzpunkte derselben gleich oder fast gleich sind; sind aber die letzteren ungleich, so zeigt der Körper, dessen Schmelzpunkt am niedrigsten ist, eine grössere Zunahme in seinem specifischen Volum.

Zusammenhang zwischen Krystallform und Bestandtheilen.

Hankel*) hat folgendes recht interessantes Beispiel für die Abhängigkeit der Krystallform von den Bestandtheilen dargelegt, welches, ungeachtet es einzig in seiner Art ist und nicht zu allgemeinen Schlüssen führt, doch alle Aufmerksamkeit verdient. Metallisches Eisen und arsenige Säure schiessen beide in den Formen des tesseralen Systems an, d. h. in Würfeln und Octaëdern.

Metallisches Arsenik und Eisenoxyd krystallisiren in Rhomboëdern, deren entsprechende Winkel auf das Genaueste übereinstimmen, so dass die Abweichung von der Schwierigkeit herrühren kann, genügend scharfe Winkelbestimmungen zu machen. Eisenoxyd und arsenige Säure bestehen

*) Poggend. Ann. V, 479.

beide aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff. In dem einen Falle bekommt man also durch Addition von 3 Atomen Sauerstoff zu 2 Atomen Eisen dieselbe Krystallform, welche entsteht, wenn man in dem anderen Falle 3 Atome Sauerstoff von 2 Atomen Arsenik wegnimmt.

Versuche, welche die Atomtheorie betreffen.

Th. Scheerer*) hat im Sinne der Atomtheorie einige theoretische Untersuchungen mitgetheilt, angestellt in der Absicht, um dadurch zu einer Erklärung des Phänomens zu gelangen, dass ein zusammengesetzter Körper, wenn er aus einer isomerischen Modification in eine andere übergeht, sein specif. Gewicht verändert. Er geht von der Annahme aus, dass die Atome eine sphärische Gestalt haben und gleich gross sind. Wird dann eine Sphäre mit 6 anderen zusammengelegt, so nimmt diese Art der Zusammenlegung das grösste Volum ein, aber dagegen das geringste Volum, wenn jene mit 12 anderen zusammengelegt wird. Zwischen diese beiden Extreme fällt eine Sphäre mit 8 und mit 10 anderen von ungleichen Volumen, aber immer in einem bestimmten Sprung von dem einen zu dem anderen. Diese Sprünge hat er für die angeführten 4 Fälle berechnet zu:

$$\begin{array}{cccc} 1 & 2 & 3 & 4 \\ 1 : & \frac{1}{2}\sqrt{3} : & \frac{3}{4} & : \frac{2}{8}\sqrt{2} \end{array}$$

oder 1 : 0,806 : 0,750 : 0,705,

was in specifische Gewichte verwandelt gibt:

1 : 1,155 : 1,333 : 1,418.

Bei den Versuchen, mit diesen relativen Gewichten die ungleichen specifischen Gewichte des

*) Nyt Magazin for Naturvidenskaberne, III, 319.

Kohlenstoffs im Diamant und im Graphit, des Anatas und des Rutils, des Kalkspaths und des Arragonits, des gelben und weissen Schwefelkieses, so wie des Granats und des Idokras, welche sämmtlich denselben Körper in ungleichen Modificationen enthalten, zu vergleichen, zeigte es sich, dass sie niemals so frei von fremder Einmengung vorkommen, dass man unter so vielen Exemplaren, die gewogen wurden, bestimmen konnte, welches dem Normalgewicht der reinen Verbindung am nächsten kam, und daher konnte man auch nicht weiter gelangen als zu erkennen, dass die eine Modification ein bestimmtes höheres specifisches Gewicht hat wie die andere, ohne dass sich die Grösse des Unterschieds genau bestimmen lässt. Scheerer hat sich daher des Cerins, Allanits und des Gadolinits bedient, welche Mineralien er mit besonderer Genauigkeit studirt hat (Jahresb. 1842. S. 204), und welche auf künstlichem Wege aus der einen Modification in die andere übergeführt werden können.

Die Berechnungen, welche er darüber angestellt hat, führen ihn zu dem Resultat, dass die Atome in dem Allanit von Jotunfjeld nach der dritten, und die in dem Allanit von Snarum nach der vierten Haupt-Atomgruppe angeordnet sind, in welche letztere auch der erstere durch Erhitzung übergeht. Dasselbe ist auch der Fall mit dem Gadolinit, wenn er im Glühen von dem bekannten Licht-Phänomen durchfahren und dabei gelb wird, womit dessen vermehrtes specifisches Gewicht in Uebereinstimmung mit dem oben angeführten Verhältnisse wohl übereinstimmt.

Relativer mittlerer Abstand der Atome.

A. Karsten und J. Brunnow [*]) haben einen Versuch gemacht, aus dem Atomgewicht, dem specif. Gewicht, aus der Masse und aus dem Volum gasförmiger Körper den mittleren Abstand zwischen den Mittelpunkten der Atome zu berechnen. Ich halte es für überflüssig, etwas von ihren Zahlenresultaten anzuführen.

Sind die Atomgewichte der Grundstoffe gerade Multipla von dem Aequivalent-Gewicht des Wasserstoffs?

Bekanntlich sind nach Prout's Hypothese die Atomgewichte aller Grundstoffe gerade Multipla von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs. Diese Hypothese war lange Zeit ein Gegenstand prüfender Versuche, und sie wurde von ihren früheren eifrigen Anhängern fallen gelassen, nachdem die Brittische Gesellschaft für Naturwissenschaften einen ausgezeichneten Chemiker, den Dr. Turner, der selbst sie in seinen Schriften annahm, ersucht hatte, sie durch directe Versuche einer genauen Prüfung zu unterwerfen, die derselbe auch nachher anstellte und deren Resultate verneinend ausfielen. Es ist ferner in frischer Erinnerung, dass Dumas, nachdem er in Folge seiner, zur genaueren Bestimmung des Atomgewichts vom Kohlenstoff angestellten Versuche gefunden zu haben glaubte, dass dasselbe genau 12 Mal so gross sei, wie das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs, diese Frage aufs Neue wieder zur Sprache gebracht und es als sehr wahrscheinlich dargestellt hat, dass die bereits ausgeführten Atomgewichts-Bestimmungen in dem Grade fehlerhaft seien, als sie von geraden Multipla's des Aequivalentgewichts vom Wasserstoff abweichen. In Bezug darauf hat derselbe theils selbst, theils durch

---

*) Poggend. Ann. LVII, 255.

Eleven seiner Schule die Atomgewichte verschiedener Körper auf Multipla vom Wasserstoff nach einer Methode, die ich weiter unten anführen werde, zurückzuführen gesucht, und Erdmann und Marchand haben diese Versuche sogleich wiederholt und bestätigt. Inzwischen zeigt es sich allmälig, dass nicht alle diese von Dumas corrigirten und von den eben angeführten deutschen Chemikern bestätigten Versuche die Genauigkeit haben, die erforderlich ist, wovon die Ursache vermuthlich darin gesucht werden muss, dass die Annäherung der Versuche an die vorgefasste Meinung den Urhebern derselben eine Sicherheit in der Beurtheilung gab, ohne welche sie wahrscheinlich mehr inquisitorisch zu Werke gegangen sein würden.

Die Frage ist an und für sich von Wichtigkeit. Wir wissen, dass gewisse von den bekannten Atomgewichten vollkommen gleich ausgefallen sind, z. B. die von Gold und Osmium, von Platin und Iridium; Palladium hat ein halb so grosses Atomgewicht wie Platin, Nickel und Kobalt haben auf das Genaueste gleiche Atomgewichte, und Wolfram hat genau ein doppelt so grosses Atomgewicht wie Molybdän. Wovon dies abhängt, ist zu erforschen unmöglich. Auf den Grund dieser Uebereinstimmungen oder Approximationen würde man inzwischen die Vermuthung aufstellen können, dass das eine oder andere Element ein Atomgewicht haben könnte, welches ein gerades Multiplum von dem des Wasserstoffs sei; aber dieselbe auf alle auszudehnen, wäre ein offenbarer Leichtsinn in der Behandlungsweise der Wissenschaft, nachdem von vorurtheilsfreien und genauen

Forschern so viele Mühe auf die Untersuchung verwandt worden ist und die von ihnen gemachten Erfahrungen mit der Hypothese im Widerspruch ausgefallen sind. Im Uebrigen ist die grosse Anzahl von Multipla des Wasserstoffs, welche die meisten Atomgewichte ausmachen würde, sehr unwahrscheinlich. Man sollte fast vermuthen, Dumas habe eine Gelegenheit gesucht, um mit einem Federstrich, wenigstens für einen Augenblick, den Verdacht mangelnder Genauigkeit auf alle Angaben derer zu werfen, die sich mit der mühsamen Untersuchung der Atomgewichte der Grundstoffe beschäftigt haben.

Diese Frage ist wiederum von Pelouze *) geprüft worden, der sie nach einer früher nicht angewandten Methode behandelt hat, und mit einem Resultat, welches den Streit darüber zu beendigen scheint. Zur Entscheidung bedarf es nur eines einzigen Versuchs, bei dem nur 2 Wägungen vorkommen, und bei dem die Genauigkeit des Untersuchenden wenig mehr als von der Wägung abhängt. Dieser Versuch besteht darin, dass man in einem passenden Gefässe wasserfreies chlorsaures Kali durch Wärme zersetzt. Dieses Salz besteht bekanntlich aus 1 Atom Kalium, 2 Atomen Chlor und 6 Atomen Sauerstoff. Beim Glühen gehen diese 6 Atome Sauerstoff weg, mit Zurücklassung von 1 Atom Chlorkalium. Diese 6 Atome Sauerstoff haben nach der Hypothese ein Gewicht von 48 Wasserstoff-Aequivalenten, das zurückbleibende Chlorkalium muss also, wenn die Atomge-

*) Poggend. Ann. LVIII, 171.

wichte von Chlor und Kalium ebenfalls gerade Multipla von dem Gewicht des Wasserstoffs-Aequivalent sind, ein Gewicht besitzen, welches durch dasselbe gerade auf theilbar ist, und welches dadurch erhalten wird, dass sich der Sauerstoff-Verlust zu dem Gewicht des zurückbleibenden Chlorkaliums verhält wie 48 zu der Zahl, welche gesucht wird.

Pelouze erhielt bei drei Versuchen aus 100 Theilen chlorsauren Kali's:

Sauerstoffgas	39,157	39,143	39,161
Chlorkalium	60,843	60,857	60,839.

Ausserdem führt er auch die Resultate von Marignac's und meinen Versuchen an:

	M.	B.
Sauerstoff	39,161	39,150
Chlorkalium	60,839	60,850.

Alle diese Versuche variiren also erst in den Zehntausendtheilen von der eingewogenen Quantität, und dies ist das Genaueste, wozu man im Allgemeinen bei genauen Versuchen gelangt.

Pelouze hat daraus eine Mittelzahl gezogen, die das Atomgewicht des Chlorkaliums = 932,295 gibt, und welche, dividirt durch 12,5, d. h. durch die Zahl, welche von Dumas in Folge von Versuchen, die ich weiter unten anführen werde, als das Atomgewicht des Wasserstoff-Aequivalents angenommen worden ist, 74,583 Wasserstoff-Aequivalente gibt, und also von der Hypothese um eine so grosse Quantität abweicht, dass ein entsprechender Fehler in der Analyse unmöglich ist.

Ueberchlorsaures Kali führt zu ganz demselben Resultat. Die Frage kann also als entschie-

den angesehen werden. Es dürfte jedoch noch ein Streit übrig bleiben, wenn nämlich die, welche sich in Betreff der Multipla von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs widerlegt sehen, das Atomgewicht desselben als gemeinschaftlichen Divisor für die Atomgewichte nehmen; denn in demselben Maasse, wie die Zahl kleiner wird, ist auch die Möglichkeit sicherer Beweise dafür oder dagegen erschwert.

Ausdehnung der Gase durch Wärme.

Die Versuche über die Ausdehnung der Gase durch Wärme von Magnus und von Regnault, welche ich im vorigen Jahresberichte S. 25 anführte, sind nun vollständig publicirt worden, die des ersteren in Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie, LVII, 177, und die des letztern in dem Annales de Chimie et de Physique, V, 52. Die Uebereinstimmung derselben zwischen 0° und 100° bürgt für ihre Richtigkeit. Ich führte im vorigen Jahresberichte an, dass Regnault für das schwefligsaure Gas keinen grösseren Ausdehnungs-Coëfficienten gefunden habe als für die Luft, in welcher Beziehung er von Magnus abwich; aber er hat, in Folge der Versuche des Letztern, seine Versuche mit diesem Gas wiederholt und durch sie bestätigt gefunden, was Magnus angegeben hatte. In höherer Temperatur, als + 100°, unterscheiden sich die Resultate derselben. Bei der Vergleichung zwischen einem Luftthermometer und einem Quecksilberthermometer fand Magnus eine nahe Uebereinstimmung mit den Resultaten, zu welchen Dulong und Petit schon vor ihm gekommen waren, wie die folgende Vergleichung ausweist:

Scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers.	Absolute Ausdehnung der Luft. nach D. et P.	nach M.
100	100,00	100,00
150	148,70	148,50
200	197,05	197,23
250	245,05	245,33
300	292,70	293,15
330	———	319,67
360	350,00	———

Regnault *) fand nicht dieselbe nahe Uebereinstimmung, was Magnus veranlasste, seine Versuche zu wiederholen, die sich jedoch als richtig bestätigten. Regnault **) erklärt die von ihm beobachteten Abweichungen als Folgen einer ungleichmässigen Ausdehnung des Glases der Thermometerkugeln, weil er gefunden hatte, dass jedes verschiedene Glas eine ungleiche Ausdehnung hat, welche einen wesentlichen Einfluss auf die Grösse der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers hat.

Veränderlichkeit im Siedepunkte des Wassers in ungleichen Gefässen.

Fr. Marcet ***) hat eine Reihe von genauen Versuchen über die Veränderlichkeit im Siedepunkte des Wassers angestellt, je nach den verschiedenen Gefässen, worin man dasselbe erhitzt. Die Resultate dieser Versuche sind folgende:

1. Der Siedepunkt des Wassers fällt in Glaskolben zwischen $+100^{\circ},3$ und $+102$, je nach ungleichen Umständen, besonders nach verschiedenem Glase. In diesem Falle ist jedoch die Temperatur des Wassergases dieselbe und immer

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 83.

**) L'Institut. Nr. 433, p. 308.

***) Ann. de Ch. et de Phys. V, p. 449 und 460.

um einige Hunderttheile niedriger, als wenn das Wasser in Metallgefässen gekocht wird.

2. Aus welchem Stoff das Siedegefäss auch verfertigt sein mag, so ist doch immer die Temperatur des Wassergases niedriger, wie die der Flüssigkeit, aus der es gebildet wird. In Gefässen von Glas beträgt dieser Unterschied nach der Mittelzahl = 1°,06, in Metallgefässen nur 0°,15 bis 0°,20. Hievon giebt es nur eine Ausnahme, die stattfindet, wenn die Innenseite des Siedegefässes, welches im Uebrigen aus Glas oder Metall bestehen mag, einen dünnen Ueberzug von Schwefel oder Gummilack oder von einem anderen Stoff hat, der das Wasser abstösst. In diesem Falle hat das Gas und die siedende Flüssigkeit einerlei Temperatur.

3. Gegen die gewöhnlich angenommene Meinung ist der Siedepunkt bei einem höheren Druck nicht in einem Gefässe von Metall am niedrigsten, sondern er ist es in einem Gefässe von Glas, wenn dessen Innenseite mit einem Ueberzug von der eben angeführten Beschaffenheit versehen ist.

4. In einem Gefässe von Glas, dessen Innenseite vollkommen glatt und frei von allen Arten fremder Stoffe ist, können sowohl Alkohol als auch Wasser eine um mehrere Grade höhere Temperatur annehmen, als bei welcher sie sieden; man kann z. B. Wasser so erhitzen, dass es nicht eher siedet als + 105°. Glückt dies nicht, so rührt es von fremden Stoffen auf der Innenseite des Glases her. Man kann über das Gelingen sicher sein, wenn man einen neuen Kolben von Glas wählt, in welchem vorher Schwefelsäure bis zu ungefähr + 150° erhitzt worden ist, die

man dann wieder ausgiesst und den Kolben mit reinem und klarem Wasser ausspült.

Temperatur, bei welcher verschiedene Körper beim Eintauchen in Wasser zischen.

Marchand *) hat die niedrigste Temperatur zu bestimmen gesucht, bei welcher in Wasser von bestimmter Temperatur ein Zischen entsteht, wenn man einen heissen Körper in dasselbe einführt. Er hing einen Platintiegel, in welchem sich Schwefelsäure und ein Thermometer befand, an Platindrähten auf, erhitzte ihn dann bis zu einer gewissen Temperatur, und führte das Gefäss mit Wasser unter den Boden des Tiegels, um den Beginn des Zischens zu beobachten. Auf diese Weise fand er, dass das Zischen im Wasser durch Platin bei folgenden Temperaturen des Wassers und des Platins stattfindet:

Temperatur des Wassers.	Temperatur des Platins.
100°	104°
90°	114
70°	116
60°	118
46°	120
14°	127.

In Wasser von 14° zischt reines Silber von + 126°, mag dasselbe polirt sein oder nicht; aber 14löthiges Silber erst bei + 128°.

In wasserfreiem Alkohol, der bei + 78,°6 siedet, und dessen Temperatur + 14° war, zischte Platin von + 96°. In einem verdünnten Alkohol, dessen Siedepunkt zwischen + 80° und 84° fiel, zischt Platin von 98° in allen gleich, aber wenn der Siedepunkt des Alkohols + 90° war, so musste das Platin + 102° haben.

*) Journ. f. pr. Chemie v. Erdmann und Marchand, LVI, 391.

Thermochemische Versuche.

Hess *) hat seine thermochemischen Untersuchungen (Jahresb. 1843, S. 18) fortgesetzt. Diese Fortsetzung betrifft die Wärme-Entwicklung, welche stattfindet, wenn sich Zink zu Zinkoxyd oxydirt, wenn dieses sich mit Säuren vereinigt, wenn dessen schwefelsaures Salz mit 1 Atom und mit 7 Atom Wasser zusammentritt, so wie die Wärme-Absorption, welche beim Lösen von $\dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{\bar{H}}$ in Wasser stattfindet.

Die Wärme-Entwickelung bei der Bildung von schwefelsaurem Zinkoxyd ist aus folgenden einzelnen Wärme-Entwickelungen zusammengesetzt:

$Zn + O$	5291
$S + 3O$	6391
$\dot{Zn} + \dddot{S}$	2982,1
$\dot{Zn}\dddot{S} + \dot{\bar{H}}$	596,4
$\dot{Zn}\dddot{S} + \dot{\bar{H}} + 6\dot{\bar{H}}$	805,8
	16111,3.

Beim Auflösen von krystallisirtem $\dot{Zn}\dddot{S} + 7\dot{\bar{H}}$ wird 254,4 Wärme gebunden.

Die Wärme-Entwickelung, welche beim Auflösen des Zinks in Schwefelsäure entsteht, bestätigte ferner dieses Verhältniss so nahe, als man bei Versuchen dieser Art erwarten kann.

Durch Vergleichung der verschiedenen Wärmequantitäten, welche sich beim Auflösen des Zinks in Schwefelsäure, Salpetersäure und in Salzsäure entwickeln, fand er folgende relative Wärmequantitäten:

$$\dddot{S} = 1610;\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}} = 1472;\ HCl = 1275^{0},2.$$

*) Pogg. Ann. LVI, 593.

Warrinton *) hat bemerkt, dass das leichtflüssige Gemisch von 8 Theilen Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn, wenn es sich nach dem ersten Erstarren wieder erhitzt, nicht mehr im Innern flüssig ist, sondern dass es, wenn man es auf eine heisse Metallplatte ausgiesst, durch und durch erstarrt und, wenn man es dann sogleich zerschlägt, wie Glas in Stücke mit muschligem, glänzenden Bruch zerspringt. Die Stücke erhitzen sich nachher wieder, und, wenn dieses stattgefunden hat, so sind sie auf dem Bruche körnig, was ausweist, dass eine Krystallisation vor sich gegangen ist. Die Temperatur steigt dabei nach Warrinton's Versuchen auf $+38^0$.

Wärme-Entwickelung in einem festen Körper, welcher krystallisirt.

Rowles **) hing zwei gleich weite Schalen von $8\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser an seidenen Fäden über einem täglich gebrauchten Ofen auf und goss in jede $8\frac{1}{4}$ Unze Wasser. Das Wasser in der einen Schale brachte er durch einen dünnen Kupferdraht in leitende Verbindung mit der Erde. Das in der anderen blieb isolirt. Nach 25 Stunden waren aus der isolirten Schale 2 Unzen und 279 Gran, aber aus der anderen 3 Unzen und 144 Gran oder 345 Gran mehr verdunstet.

Die Verdunstung des Wassers wird durch elektrische Isolirung verhindert.

Dasselbe versuchte er auch im unmittelbaren Sonnenschein, und gelangte auch hier zu dem Resultat, dass die Verdunstung in dem isolirten Gefässe viel langsamer geschah.

E. Becquerel ***) hat gezeigt, dass zwischen zwei jodirten und in Wasser eingetauchten Sil-

Einfluss des Lichts auf die Hervorbringung eines elektrischen Stroms an jodirten Silberplatten.

*) Phil. Mag. XX, 537.

**) Ebendaselbst XX, 45.

***) Pogg. Ann. LV, 588.

berplatten, die unter sich keinen elektrischen Strom erregen, wenn man sie ausserhalb der Flüssigkeit mit einem elektromagnetischen Multiplicator in leitende Verbindung setzt, sogleich ein elektrischer Strom entsteht, wenn man ihnen eine solche Stellung gibt, dass die jodirte Seite der einen Platte, aber nicht die der anderen Platte, vom Sonnenlicht getroffen wird, wobei die erstere positiv elektrisch wird. Dabei hat er auch zugleich untersucht, welche Strahlen im Spektrum diese Wirkung am stärksten hervorbringen und dadurch das allgemeine Resultat bestätigt, dass die Kraft unaufhörlich steigt, je näher die auffallenden Strahlen von dem violetten Ende des Spektrums ausgehen.

Contact-Elektricität zwischen Metallen und Flüssigkeiten.

Buff *) hat durch neue directe Versuche den schon früher bekannten Umstand bestätigt, dass Metalle Contact-Elektricität mit Flüssigkeiten erregen. Die Wirklichkeit dieses Phänomens, welches auf die hydroelektrischen Erscheinungen einen so grossen Einfluss ausübt, ist, gleichwie die Contact-Elektricität im Allgemeinen, von sehr vielen Naturforschern geleugnet worden, was auch noch geschieht, und gerade dadurch, dass man es ausser Acht gelassen hat, sind so viele wunderliche Erklärungen der hydroelektrischen Erscheinungen entstanden, die sich sonst so leicht aus dieser Wirkung hätten erklären lassen.

Buff macht darauf aufmerksam, dass in diesen Fällen die Entstehung der Contact-Elektricität nicht bloss von dem elektrischen Gegensatze zwischen dem Metalle und der Flüssigkeit als

*) Ann. d. Ch. u. Ph. XLII, 5.

Ganzem abhänge, sondern dass es, da flüssige Körper gewöhnlich zusammengesetzt sind, einer von den Bestandtheilen sei, welcher insbesondere den elektrischen Gegensatz gegen das Metall bestimme, eine Ansicht, die im Uebrigen mit der elektrochemischen Theorie völlig übereinstimmt.

Hitze, die bei der Verbrennung durch elektrische Ausladung entsteht.

Joule*) hat sich bemüht, durch hydroelektrische Versuche die relative Quantität von Vereinigungsstreben verschiedener Körper zum Sauerstoff zu erforschen, z. B. des Kaliums, Wasserstoffs, Zinks und des Eisens, so wie in umgekehrter Ordnung die ungleiche relative elektrische Stromkraft, welche zur Ueberwindung des Vereinigungsstrebens derselben erforderlich ist, woraus er Beweise herzuleiten sucht, dass die Wärme-Entwickelung bei der Verbrennung von der Entladung der entgegengesetzten Elektricitäten herrührt.

Wiewohl dieser Satz von der elektrochemischen Theorie als die wahrscheinlichste Ursache der Wärme-Entwickelung bei Verbrennungen angenommen wird, so lassen doch die von Joule als Stütze dafür angeführten Versuche und Beweise zu viel zu wünschen übrig, als dass diese theoretische Frage dadurch zur grösseren Gewissheit gebracht worden wäre.

Die katalytische Kraft.

Die geheimnissvolle Wirkung, welche wir einer Kraft von eigner Art zuschreiben, die aber wahrscheinlich elektrischer Natur ist, und die wir katalytische Kraft nennen, hat viele Versuche zu Erklärungen hervorgerufen, wobei man nicht nöthig haben würde, eine solche Kraft anzuneh-

*) Phil. Mag. XX, 98.

men. Mercer*) hat Beweise für den Satz gesammelt, dass die Ursache dieser Wirkungen in einem chemischen Vereinigunsstreben liege, welches zu schwach sei um sich in Wirksamkeit zu setzen, und dadurch einem Körper, der einen anderen aufzunehmen strebt, gestatte, sich aus der Verbindung, in welcher er vorher enthalten war, frei auszuscheiden. Er scheint dabei nicht bedacht zu haben, dass eine Kraft, die nicht hinreicht, den freien Körper zu binden, unmöglich ausreichend sein kann, die Verbindung desselben mit einem andern aufzuheben. Wird Oxalsäure in Salpetersäure aufgelöst, so zersetzen sich diese Säuren nicht einander, oder nur unbedeutend, weil das Vereinigungsstreben der Oxalsäure zum Sauerstoff nicht stärker ist als das des Stickstoffs; aber setzt man sehr wenig Manganchlorür hinzu, so verwandelt sich die Oxalsäure sehr rasch in Kohlensäure und die Salpetersäure in Stickoxyd, weil das Vereinigungsstreben des Mangans zum Sauerstoff der Oxalsäure zu Hülfe kommt und das Vereinigungsstreben des Stickoxyds zum Sauerstoff überwindet, wiewohl das Mangan selbst keinen Theil davon aufnimmt. Dieser Beweis, welcher sein Hauptbeweis zu sein scheint, ist so zu verstehen, dass weder schwefelsaures noch salpetersaures Manganoxydul dieselbe Wirkung ausüben; aber dagegen haben Salmiak, Kochsalz und Salzsäure dieselbe Wirkung, wie Manganchlorür, aus leicht begreiflichen Ursachen, was aber keineswegs zu der Klasse von Phänomenen gehört, die wir katalytische nennen.

*) L'Institut. Nr. 463, p. 401.

Schweigger hat in einer kleinen, in lateinischer Sprache abgefassten Schrift ohne bestimmten Titel *) darzulegen gesucht, dass die katalytische Kraft nichts anders als Elektricität, und Platin ein Collector elektricus sei, wofür einige Versuche angeführt worden sind. Damit ist jedoch nichts erklärt, denn von dem Platin lässt sich vieles sagen, was sich nicht von anderen Körpern denken lässt, die katalytische Wirkungen ausüben.

Chemische Nomenclatur.

Boset **) hat eine Reform der chemischen Nomenclatur versucht. Er ist dabei von einem sehr richtigen Grundsatz ausgegangen, dass nämlich die sicherste Basis, worauf eine chemische, streng wissenschaftliche Nomenclatur aufgestellt werden könne, darin bestehe, dass man, wenigstens in der unorganischen Chemie, die Atomverhältnisse für die Benennungen zu Grunde legt. Als die Nomenclatur, deren wir uns jetzt bedienen, gebildet wurde, wurden jene nicht einmal geahnet, und die partiellen Versuche, welche man gemacht hat, um der alten, für ihre Zeit vortrefflichen Nomenclatur Zahlenverhältnisse einzuimpfen, z. B. Protoxyd, Deutoxyd, sind zu wenig mit dem Uebrigen in Uebereinstimmung gewesen, als dass sie das Bürgerrecht hätten erreichen können. Man kann mit allem Grunde sagen, dass es ein Glück sein würde, wenn wir eine auf Atomzahlen gegründete Nomenclatur für die unorganische

*) Praesidi et Adjunctis praesidii Acad. Naturae Curios. Leopoldino-Carolinae S. D. Dr. L. S. C. Schweigger. Aug. 1842. Halae in Libr. Antoniana.

**) Réforme de la Nomenclature chimique par C. J. Boset. Liège, chez A. Jeanchomme.

Chemie hätten, aber dass, da wir sie nicht haben, die Einführung einer gänzlich neuen eine grosse Verwirrung in der chemischen Sprache eine oder einige Generationen lang herbeiführen würde. Dieselbe kann nur bei einem gänzlichen Umguss aller Begriffe in einer Wissenschaft eingeführt werden, wodurch auch die Einführung der Guyton-Morveau'schen Nomenclatur möglich wurde. Inzwischen kann das Bedürfniss einer anderen nicht in Abrede gestellt werden. Einfachheit und Wohlklang erleichtern sehr die Einführung neuer Benennungen, und keine Consequenz würde, bei Mangel dieser Eigenschaften, ihr Eingang verschaffen können. Unglücklicherweise hat Boset die Consequenz als Hauptsache, und Einfachheit und Wohlklang als unbedeutendere Nebensachen betrachtet. Die Principien sind vortrefflich, aber die Anwendung derselben ist missglückt. Es ist also zwecklos, hier in das Einzelne einzugehen. Namen, wie Bromhydrècdas phosphydrèpe (PH^4Br), Carbèdas hydramidèbe ($NH^3\ddot{C}$), Chloplombédas édoxplombe ($PbCl + 3\dot{P}b$) zeugen nicht von einer natürlichen Anlage, wohllautende Benennungen zu wählen. Die schweflige Säure heisst Acide sulfèbe und die Schwefelsäure Acide sulfébe, der ganze Unterschied liegt nur in der Richtung des Accents nach links oder rechts.

Metalloide und deren wechselseitige Verbindungen. Neue Bereitungsmethode des Sauerstoffgases.

Balmain*) bereitet Sauerstoffgas auf die Weise, dass er 3 Theile zweifach chromsaures Kali mit 4 Th. concentrirter Schwefelsäure vermischt

*) Phil. Mag. XXI, 42.

und das Gemenge in einer Retorte erhitzt. Es gibt durch gelindes Erwärmen reines Sauerstoffgas in solcher Menge, dass dasselbe nur $\frac{1}{8}$ so viel kostet, wie dieselbe Sauerstoffquantität kosten würde, wenn man sie aus chlorsaurem Kali bereitet. 1 Atom $\dot{K}\ddot{C}r^2$ gibt 3 Atome freien Sauerstoff und lässt $\dot{K}\dddot{S} + \ddot{\overline{C}}r\dddot{S}^3$ zurück. Aus diesem Rückstande kann mit Leichtigkeit eine neue Quantität Bichromat bereitet werden.

Wasserstoff. Stelle desselben in der elektrochemischen Reihe.

Bekanntlich scheint der Wasserstoff als brennbarer Körper dem positiven Ende der elektrochemischen Reihe um so viel näher zu stehen, als dessen Oxyd, das Wasser, unter den Oxyden steht. Buff*) hat darzulegen gesucht, dass der Wasserstoff seinen Platz dem positiven Ende näher habe, als selbst das Zink. Er machte zwei schmale Zinkstreifen von einerlei Zinkblech und von gleicher Grösse und fand, dass dieselben in ausgekochtem Wasser kein Merkmahl von einem elektrischen Strom gaben, als sie mit einem sehr empfindlichen elektro-magnetischen Multiplicator verbunden wurden. Darauf verband er diese Zinkstreifen mit den Polen einer hydroëlektrischen Säule, so dass Wasser zersetzt wurde, und unterbrach, nachdem dies eine Weile fortgedauert hatte, die Gemeinschaft mit der Säule und setzte die Streifen wieder in Verbindung mit dem Multiplicator, wodurch ein Strom entstand, in welchem der Zinkstreifen, welcher Wasserstoffgas entwickelt hatte, positiv elektrisch wurde. Buff erklärt diesen Versuch

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 136.

so, dass der Wasserstoff, welcher auf dem Zink zurückgeblieben wäre, die Ursache dieses Stroms gewesen sei, und dass dies, da der andere aus demselben Zink verfertigte Streifen negativ wurde, ausweise, dass der Wasserstoff elektroposiver sei als Zink. Wiewohl es wahrscheinlich ist, dass der Schluss in Rücksicht auf die Elektropositivität des Wasserstoffs seine Richtigkeit hat, so folgt dies jedoch nicht klar aus dem Beweise; denn wir wissen, dass Metalle, welche in der hydroelektrischen Säule eine Zeitlang dem elektrischen Strom ausgesetzt gewesen sind, kürzere Zeit den elektrischen Zustand, welchen sie darin empfangen haben, auch nach dem Abtrocknen behalten, so dass z. B. Silber positiv elektrisch gegen Zink werden kann. Aber wenn man auf einer anderen Seite Versuche hat, welche ausweisen, dass ein Metall, wenn man es trocken dem Sauerstoffgas ausgesetzt hat, wirklich Merkmahle von dadurch verändertem elektrischen Contact-Einfluss zeigen kann, so würde in dem angeführten Versuche immer einiger Beweis liegen, wenn man auch nicht sagen könnte, dass der Zinkstreifen, welcher sich bei dem Versuche oxydirte, dadurch um so viel schwächer elektropositiv geworden sei, dass das Resultat davon hergeleitet werden könnte.

Atomgewicht des Wasserstoffs.

Nachdem Dumas die gerade Theilbarkeit der Atomgewichte durch das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs wiederum zur Sprache gebracht hatte, wurde es natürlicherweise eine von den Aufgaben, sorgfältig zu beweisen, dass das Atomgewicht des Sauerstoffs gerade 8 Mal so gross sei, wie das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs. Nach Du-

...ong's und meinen Versuchen verhalten sie sich ... 1,00 : 8,01. Dumas *) hat daher eine neue ...stimmung der Zusammensetzung des Wassers ...genommen und dadurch beweisen wollen, dass ... relatives Gewicht = 1 : 8, und dass also das ...quivalentgewicht des Wasserstoffs = 12,5 sei. ...e Versuche sind, wie es scheinen will, mit ...sser Sorgfalt angestellt, und die Analyse des ...ssers ist 19 Mal wiederholt worden. Im Gan... hat er seine Versuche nach demselben Prin...ngestellt, wie Dulong und ich, nämlich ... Reduction von gewogenem Kupferoxyd mit ... Wasserstoffgas und nachheriges Wägen des ...rs und des Wassers. Er hat ferner seine ...che in grossem Maasstabe ausgeführt, so ...r bei einem Versuche 70 Grammen Was...rvorbrachte. Die Versuche sind noch nicht ...n Einzelheiten beschrieben worden. Aus ...gemeinen Beschreibung erfährt man, dass ...asserstoffgas zuerst über festes Kalihydrat ...rauf zur völligen Trocknung theils über ...irte Schwefelsäure, die von Bimstein... eingesogen war, theils über wasserfreie ...rsäure, die als Pulver mit kleinen Bim...ken gemengt war, geleitet wurde. Das ... welches die Schwefelsäure enthielt, war ...0 abgekühlt.

...Gewichtsresultate sind nach dem Aequi...wicht des Wasserstoffs in zwei Reihen ...h aufgestellt, nämlich 1) so wie sie die ... ergaben, und 2) corrigirt für die Luft

*) ... f. pr. Chem. XXVI, 449.

in der Schwefelsäure. Das Bruttogewicht für das Aequivalent des Wasserstoffs ist im Mittel = 12,533, im Maximum = 12,575 und im Minimum = 12,481. Der Grund zu einer Correction für die Luft in der Schwefelsäure ist aus dem über die Versuche Mitgetheilten gerade nicht klar einzusehen; aber nach gemachter Correction fiel das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs zu 12,515, im Maximum zu 12,562 und im Minimum zu 12,472 aus. Dagegen vermisst man eine andere Correction, die bei der Auffangung des Wassers in flüssiger Form nicht hätte bei Seite gesetzt werden sollen, nämlich für die atmosphärische Luft, welche von dem Wasser selbst eingesogen wurde, als sie getrocknet nach beendigtem Versuche zur Entfernung des in dem Ballon zurückgebliebenen Wasserstoffgases längere Zeit durch denselben getrieben wurde, und deren Gewicht, wie gering es auch ist, bedeutenden Einfluss auf das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs hat, weil wenn das Gewicht des Sauerstoffs durch Wägung des Kupfers bestimmt wird, das Gewicht der Luft auf den Wasserstoff fällt. — So wie es jetzt steht, verhält sich das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs zu dem Atomgewicht des Sauerstoffs = 1 : 7,9912. Was wissen wir nun daraus, ob das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs ein gerades Submultiplum von dem des Sauerstoffs ist oder nicht? Natürlicherweise nichts; denn der Annahme, dass es sich in der That so verhalten müsse, mangelt jede Stütze, da andere Versuche ausweisen, dass dies kein allgemeines Verhältniss sein kann, und da es eben so wahrscheinlich ist, dass die Atomgewichte fast gerade Multipla sein können, als dass sie es vollkom-

men sind. Die Hauptfrage ist also unentschieden, und unsere Kenntniss von dem Atomgewicht des Wasserstoffs bleibt, wie bisher und vielleicht für immer eine so nahe Approximation zu der richtigen Zahl, wie sie es möglicherweise werden kann, wobei es für die Wissenschaft ganz gleichgültig ist, ob es zu 6,24, 6,25 oder zu 6,255 angenommen wird, indem die Abweichungen zwischen diesen geringer sind, als unsere Beobachtungsfehler gewöhnlich sein können.

Dumas legt einen grossen Werth darauf, dass seine Versuche in grossem Maasstabe angestellt worden sind. Hat man sichere und empfindliche Wagen und richtige Gewichte, so ersetzt die Empfindlichkeit der Wage die Quantität des Gewogenen. So grosse Anstalten, wie Dumas angewandt hat, sind immer Fehlern ausgesetzt in Folge einer Menge von fremden Einflüssen, welche schwierig vollkommen zu vermeiden sind. Wer gewohnt ist sehr genaue Versuche anzustellen, hat sicher hierüber dieselbe Erfahrung gemacht, wie ich in dieser Beziehung. Besonders ereignet es sich bei diesen Versuchen, dass man ein lufthaltiges Wasser wägt und dadurch das Atomgewicht des Wasserstoffs zu hoch erhält, was nicht stattfindet, wenn man die Versuche im geringeren Maasstabe ausführt, bei denen die ganze Wasserquantität von dem Chlorcalcium eingesogen wird, so dass dasselbe in fester Form anschiesst und also keine Luft aufnimmt. Dieses wurde bei Dulong's und meinen Versuchen beobachtet.

Dass Dumas seine Resultate für richtiger

hält als die unsrigen, mag ihm Niemand verdenken. Dass er dabei nicht das Mittelresultat wählt, was er erhalten zu haben glaubt, sondern dass er dasselbe zu einem geraden Submultiplum von dem Atomgewicht des Sauerstoffs abkürzt, ist die Folge einer vorgefassten Meinung, die er sich durchzusetzen vorgenommen hat, was nicht eher hätte geschehen sollen, als bis diese Meinung allgemeine Bestätigung erhalten hätte.

Dumas hat sich in der kurzen Mittheilung seiner Versuche sehr bei Dulong's und meinen Versuchen aufgehalten, von denen er glaubt, dass sie in einem zu kleinen Maasstabe angestellt worden seien, dass ihrer Ausführung die gehörige Genauigkeit in Rücksicht auf die Reinheit der Materialien und auch auf die Länge des Rohrs im Trocknungsapparate mangele, und dass die Berechnung fehlerhaft sei wegen Vernachlässigung der gehörigen Correctionen, welche, wenn man sie anwende, unser Resultat sehr von dem seinigen entfernen würde. Es möchte jedoch nicht erforderlich sein, irgend Etwas zur Vertheidigung der einfachen Versuche anzuführen, und noch weniger zu Dulong's tiefen Einsichten und geübtem Vermögen, chemisch-physikalische Phänomene mathematisch zu berechnen. Es ist einmal bei Dumas zum Gebrauch geworden, dass man entweder seine Ansichten theilen oder sich seinem Unwillen und Missbilligung in seinen Schriften aussetzen soll. Das erstere ist mir in vielen Fällen nicht möglich und das letztere zu ertragen wird mir nicht schwer. Die Zukunft wird uns unpartheiisch beurtheilen.

Erdmann und **Marchand***) haben **Dumas's** Versuche, gleichwie die Analyse der Kohlensäure, eilig wiederholt und bestätigt. Sie haben 8 Analysen angestellt und als Aequivalentgewicht des Wasserstoffs im Maximum 12,585 und im Minimum 12,487 gefunden. Die Mittelzahl von allen 8 Analysen ist = 12,52. Im Uebrigen theilen sie **Dumas's** Ansicht, dass die richtige Zahl 12,5 sei. Ihre Versuche scheinen in demselben grossen Maasstabe angestellt worden zu sein, wie die von **Dumas**.

Vermuthetes Wasserstoffsuboxyd.

Schönbein**) hat gezeigt, dass mit Wasserstoffgas gesättigtes und durch eine Membran von gewöhnlichem Wasser getrenntes Wasser mittelst Platinstreifen, die man in jede Wasserportion einsetzt und dann unter sich verbindet, einen elektrischen Strom gibt, in welchem das Platin in dem wasserstoffgashaltigen Wasser positiv elektrisch ist. Der Wasserstoffgasgehalt in dem Wasser veranlasst keinen elektrischen Strom, wenn nicht das Metall, was eingesetzt wird, Platin ist. Daraus zieht **Schönbein** den Schluss, dass dieser Strom dadurch entstehe, dass das Platin eine Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Wasser zu Wasserstoffsuboxyd bewirke. Ausser der Hypothese ist im Uebrigen kein Phänomen vorhanden, welches dieser Annahme die geringste Wahrscheinlichkeit gibt.

Stickstoff. Säure desselben.

Französische Schriftsteller haben in den letzteren Zeiten angefangen, die Salpetersäure Acide azotique und das Stickoxyd Oxide azotique zu

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 461.
**) Poggend. Ann. LVI, 135.

nennen, anstatt mit den alten Namen Acide nitrique und Oxide nitrique. Darin liegt allerdings eine gewisse Consequenz, seitdem man den Stickstoff in der französischen Nomenclatur Azote nennt. Dieser Name ist abgeleitet worden von α privativum und ζωη das Leben, und er gründet sich auf die Eigenschaft des Stickgases das Leben der Thiere nicht unterhalten zu können, wenn es ohne Einmengung von Sauerstoff eingeathmet wird *). Diese Eigenschaft gehört, mit Ausnahme des Sauerstoffgases, allen Gasen an. Der Grund zu dem Namen ist also nicht gut gewählt, und dies um so viel weniger, da der Stickstoff ein hauptsächlicher Bestandtheil aller thierischer Körper ist. Wenn dann eine Veränderung erforderlich wird und man entweder Azote oder Acide nitrique aufgeben muss, so scheint doch mehr Grund vorhanden zu sein, den Namen fallen zu lassen, welcher einen falschen Grund hat, und den zu behalten, welcher eine Wahrheit einschliesst, denn Acide nitrique ist die Säure des Nitrums (Salpeters). Dazu kommt noch, dass das Wort Nitrogène bereits bekannt und häufig gebraucht worden ist, dass dessen Ableitung und Endigung consequent ist mit Oxigène und Hydrogène, und dass es eine Wahrheit enthält, indem es das Radical in der Säure des Salpeters ist. Ausserdem ist es in der englischen chemischen

*) Ein Versuch, Azot als zusammengesetzt zu betrachten aus a, dem Anfangs-Buchstaben des lateinischen, griechischen und hebräischen Alphabets, und aus z, ω und th, den letzten Buchstaben der angeführten Alphabete, kann nur als eine kuriose Erfindung betrachtet werden, denn die richtige Ableitung ist von Anfang her bekannt.

Nomenclatur angenommen werden. Es ist also kein Grund vorhanden, die weniger gut überlegte französische Nomenclatur-Veränderung in der lateinischen pharmaceutischen Nomenclatur nachzuahmen, und, anstatt Acidum nitricum, Acidum azoticum zu sagen.

Millon *) hat verschiedene Versuche über das Lösungs-Vermögen der Salpetersäure für Metalle angestellt, und er ist dadurch zu dem Resultat gekommen, dass eine von salpetriger Säure vollkommen freie Salpetersäure bei der Lufttemperatur ein sehr geringes Lösungsvermögen besitzt, auch für solche Metalle, die bekanntlich mit der grössten Heftigkeit davon aufgelöst werden, was aber darin seinen Grund hat, dass die Salpetersäure, so wie sie gewöhnlich vorkommt, salpetrige Säure enthält, auch wenn sie vollkommen farblos ist. Hat man die Salpetersäure durch Kochen von jeder Spur salpetriger Säure befreit, und giesst man sie dann auf ein Metall, welches nicht davon aufgelöst wird, so beginnt die Lösung sofort, wenn man ein wenig von einem salpetrigsauren Salz zusetzt. Millon macht sich darüber die Vorstellung, dass die salpetrige Säure das eigentliche Oxydationsmittel sei und dass unter Entwicklung von Stickoxyd ein salpetrigsaures Salz gebildet werde. Dieses Stickoxyd oxydire sich auf Kosten der Salpetersäure zu salpetriger Säure, und die Salpetersäure treibe die salpetrige Säure aus dem neugebildeten Salze, und auf diese Weise bleibe die salpetrige Säure immer hinreichend vorhanden, bis entweder die Salpe-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIV, 109.

tersäure gesättigt oder bis das Metall aufgelöst worden ist.

Diese Erklärung des Vorganges ist jedoch schwerlich die richtige. Der Stickstoff hält die drei Atome Sauerstoff in der salpetrigen Säure mit grösserer Kraft gebunden, als die darüber hinzukommenden 2 Atome Sauerstoff, welche die salpetrige Säure in Salpetersäure verwandeln, denn im entgegengesetzten Falle würde das Stickoxyd nicht die Salpetersäure zu salpetriger Säure reduciren. Hängt man in kalter reiner Salpetersäure ein Stück Silber auf und betrachtet dabei aufmerksam die Flüssigkeit, so sieht man, dass von dem Silber ab Streifen von einer concentriteren Flüssigkeit zu Boden sinken, was eine lange Weile fortdauern kann, wenn man verhindert, dass sich die Flüssigkeit erhitzt. Dabei entwickelt sich kein Gas, sondern die zersetzte Säure verwandelt sich in salpetrige Säure, die sich in der Flüssigkeit auflöst, bis auf einmal eine heftige Gasentwickelung ausbricht, und das Metall unter Gasentwickelung aufgelöst wird. Nachdem die Flüssigkeit eine gewisse Quantität salpetriger Säure eingemengt erhalten hat, geschieht die Oxydation des Metalls hauptsächlich auf Kosten der salpetrigen Säure, ungeachtet das Vereinigungsstreben zwischen Stickstoff und Sauerstoff in derselben grösser ist, ganz aus demselben Grunde, aus welchem in einem Gemenge von Schwefelsäure, Zink und Wasser das letztere zersetzt wird, wiewohl das Vereinigungsstreben des Wasserstoffs zum Sauerstoff grösser, wie das des Schwefels ist.

Millon führt im Uebrigen als Prüfung der

Salpetersäure auf salpetrige Säure an, dass sie, wenn sie von letzterer frei ist, in der Kälte nicht Jod aus Jodüren oder Schwefel aus Sulfhydraten fällt, dass sie ferner Eisenoxydulsalzen keine braune und der Lösung von Cyaneisenkalium keine grüne Farbe ertheilt, dass sie nicht die blaue Farbe des löslichen Indigblau's zerstört und dass sie nicht das bekannte Farbenspiel mit dem gelben Farbstoff der Galle hervorbringt, alles Reactionen, die auch durch sehr kleine Einmengungen von salpetriger Säure hervorgerufen werden.

Millon hat bestimmte Verbindungen der Salpetersäure mit 1, 2, 4 und $4\frac{1}{2}$ Atom Wasser (die letzte = $\dddot{N}^2\dot{H}^9$) hervorgebracht; aber die Einzelheiten dieser Versuche sind noch nicht mitgetheilt worden.

Schwefel. Erstarrungspunkt desselben.

Ich führte im vorigen Jahresberichte, S. 54, an, dass Scheerer und Marchand den Erstarrungspunkt des Schwefels bei $+ 111^{\circ},5$ gefunden hätten. Marchand*) ist auf diesen Gegenstand noch einmal zurückgekommen und hat gefunden, dass das Thermometer in Schwefel, welcher erstarrt, auf $+ 111,^{\circ}5$ fällt, dann eine gute Weile so stehen bleibt und darauf rasch anfängt zu steigen bis $+ 113^{\circ}$. Rührt man mit dem Thermometer in der Masse, nachdem es darin bis $+ 111^{\circ},5$ gefallen ist, so steigt es bis $+ 113^{\circ}$ und bleibt auf diesem Punkte, bis sich die Masse so verdickt hat, dass sie nicht mehr umgerührt werden kann, und dann fängt es wieder an zu fallen. Dieser Schmelzpunkt ist also der richtige. Es scheint klar zu sein, dass die abweichenden

*) Journ. f. pr. Chem. XXV, 395.

Thermometer-Angaben mit den ungleichen Schmelzpunkten von $S\alpha$ und $S\beta$ im Zusammenhang stehen, von denen $S\beta$ einen niedrigeren Schmelzpunkt zu haben scheint, aber es glückte Marchand nicht, in diesem Falle eine entscheidende Bestimmung zu erhalten.

Tension der Schwefelsäure.

Seitdem Dumas den Gebrauch von concentrirter Schwefelsäure zum Trocknen der Gase bei genauen chemischen Versuchen eingeführt hat, ist die Frage entstanden, ob nicht die Tension der Schwefelsäure dabei einen Einfluss ausüben könne (Jahresb. 1842, S. 68.). Baron Wrede leitete über Schwefelsäure atmosphärische Luft und liess dieselbe dann durch Chlorbarium strömen, wodurch ein geringer Niederschlag entstand, von dem ich mich zu überzeugen Gelegenheit gehabt habe, dass er schwefelsaurer Baryt ist. A. Vogel *) hat denselben Versuch mit einem gleichen Resultate angestellt. Der Niederschlag ist allerdings, wenn die Schwefelsäure $+15^0$ hat, nicht gross, aber er weist in diesem Falle aus, dass diese Säure bei genauen Versuchen nicht als Trocknungsmittel angewandt werden muss. Vogel brachte concentrirte Schwefelsäure auf einem Teller unter eine Glocke und darüber, $\frac{1}{2}$ Zoll von der Fläche der Säure entfernt, eine dünne Schicht von Chlorbarium, welches vollkommen rein war. Nach fünftägigem Stehen wurde das Chlorbarium in Wasser aufgelöst, wobei es 1,011 Gran schwefelsaurer Baryterde zurückliess.

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 368.

Neue Säure des Schwefels.

Fordos und **Gelis** *) haben eine neue Säure des Schwefels von ungewöhnlicher Zusammensetzung entdeckt. Löst man 2 Atomgewichte unterschwefligsauren Natrons $= \dot{N}a\ddot{S}$ in Wasser auf und setzt ein Aequivalentgewicht Jod hinzu, was ein wenig mehr als das halbe Gewicht des krystallisirten Salzes beträgt, so löst sich das Jod auf und man erhält eine wasserklare neutrale Flüssigkeit, die 1 Atom Jodnatrium und 1 Atom von einem Salz aufgelöst enthält, welches aus 1 Atom Natron, 4 Atomen Schwefel und 5 Atomen Sauerstoff zusammengesetzt ist. Die beiden Atome der unterschwefligen Säure haben sich nämlich mit dem Sauerstoff vereinigt, den das Jod aus dem einen Natronatom abgeschieden hat, und haben damit eine Säure gebildet, die aus 4 Atomen Schwefel und 5 Atomen Sauerstoff besteht. Sie haben sie Acide hyposulfurique bisulfuré genannt. Man erhält diese Säure am besten auf folgende Weise: Man bereitet unterschwefligsaure Baryterde dadurch, dass man eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit einer starken Lösung von essigsaurer Baryterde fällt, und den Niederschlag mit etwas verdünntem Alkohol abwäscht. Dann rührt man ihn mit Wasser zu einem Brei an und setzt Jod in kleinen Portionen zu, wodurch die Auflösung der Masse rasch bewirkt wird in Folge der Bildung von Jodbarium und dem Salz der neuen Säure, welches ebenfalls in Wasser löslich ist. Aber allmälig nimmt die Quantität des letzteren so zu, dass dasselbe anfängt

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 484.

sich abzuscheiden, anfangs in Flocken und hernach erstarrt die ganze Masse. Dann setzt man starken Alkohol hinzu, worin sich das Jodbarium und der Ueberschuss von Jod auflöst, mit Zurücklassung des Baryterdesalzes in Gestalt eines weissen krystallinischen Pulvers, welches mit Alkohol gut ausgewaschen und getrocknet wird. Es enthält 2 Atome Wasser und sein Atomgewicht ist 2486,54. Dieses Gewicht wird dann mit 1 Atomgewicht wasserhaltiger Schwefelsäure, die vorher mit 4 Theilen Wasser verdünnt und wieder erkaltet ist, vermischt. Man giesst diese Säure nur in kleinen Portionen auf das Salz, welches sich durch die Zersetzung erhitzt, was leicht so weit gehen könnte, dass die Säure durch die Hitze zersetzt würde. Der abgesetzte schwefelsaure Baryt wird abfiltrirt und die Flüssigkeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, wodurch die Säure bedeutend concentrirt erhalten werden kann. Sie ist farblos, geruchlos, schmeckt scharf sauer, bleibt flüssig wie Unterschwefelsäure und hat ungefähr dieselbe Beständigkeit wie diese. Sie zersetzt sich nicht durch Kochen, wenn sie verdünnt ist, aber dies geschieht bei einer gewissen Concentration, und dann fällt Schwefel nieder, während in der Flüssigkeit Schwefelsäure gebildet wird. Sie verändert sich nicht durch Schwefelsäure und Salzsäure, aber Salpetersäure zersetzt sie mit Abscheidung von Schwefel. Sie bildet lösliche Salze mit den meisten Basen, z. B. mit den Oxyden von Zink, Eisen, Kupfer, Blei u. s. w., aber sie fällt Zinnchlorür und Quecksilberchlorid mit weisser Farbe; sie fällt auch die Salze von Quecksilberoxydul

und Silberoxyd, aber die Niederschläge schwärzen sich bald.

Es zeigt sich also, dass der Schwefel dieselbe Eigenschaft hat, wie der Kohlenstoff, Säuren zu bilden, die auf jedes Atom mehr als 2 Atome Radical enthalten. Die Säuren des Schwefels dürften also in 4 Abtheilungen zu bringen sein, nämlich 1. Schwefelsäuren, welche 1 Atom Radical enthalten, und welche wir *Monothionsäuren* nennen können; dahin gehören die schweflige Säure $= \ddot{S}$ und die Schwefelsäure $= \dddot{S}$; 2. Säuren die 2 Atome Radical enthalten, die *Dithionsäuren*, wozu die unterschweflige Säure $= \ddot{\bar{S}}$ und die Unterschwefelsäure $= \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\bar{S}}}$ gehört; 3. die Säure mit 3 Atomen Radical, die *Trithionsäure*, nämlich Langlois's neue Säure $= S^3O^5$ (Jahresb. 1843, S. 59), und endlich 4. die *Tetrathionsäure* $= S^4O^5$, welche die hier angeführte Säure ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Schwefel in diesen Kl ssen in verschiedenem allotropischen Zustande enthalten ist.

Schwefelchlorid mit Kohlenwasserstoff.

Chevet*) hat angegeben, dass Schwefelchlorid $= SCl$, wenn man es beim Zutritt des Sonnenlichts einem langsamen Strom von Elaylgas (CH^2) aussetzt, anfänglich Dämpfe von Elaylchlorür hervorbringt. Wird dann das Chlorid langsam erwärmt, so verwandelt sich seine gelbe Farbe in eine rothe, es wird zähe und riecht dann stark und anhaltend nach einem Gemenge von Brombeeren und Himbeeren. Es schmeckt anfangs süsslich und dann stechend. Nach 24 Stunden setzt es braune nadelförmige Krystalle ab, die

*) Silliman's Amer. Journ. XLII, 71.

unlöslich sind in Wasser, Alkohol und in Aether; aber der Alkohol zieht ein wenig von einem rothen ölartigen Liquidum aus, welches nach der Abdunstung des Alkohols zurückbleibt. Die Krystalle bleiben dann hell chocoladebraun zurück, aber sie werden auf Papier farblos, welches ein sehr flüchtiges Oel einsaugt. Diese Krystalle lassen sich leicht entzünden und brennen mit leuchtender Flamme und dem Geruch nach schwefliger Säure. Schwefelsäure verändert sie nicht, aber kaustisches Kali färbt sich durch sie gelb, und lässt einen gelben, festen aber klebenden Rückstand übrig, und sowohl dieser als auch die Lösung riechen nach Gurken.

Das rothe Liquidum, aus dem sich die Krystalle abgesetzt haben, theilt sich in Wasser in eine Portion, die auf demselben schwimmt, und in eine andere, die darin untersinkt. Von Alkohol wird es etwas aufgelöst, und aus der Lösung schlägt Wasser ein weinbeerrothes Pulver nieder. Nach der Verdunstung bleibt ein rothes Liquidum zurück, welches unverändert aussieht. Erhitzt man das rothe Liquidum in einem Destillationsgefässe, so erhält man ein gelbliches, flüchtiges öläbnliches Destillat, welches einen anhaltenden, scharfen und stechenden Geruch besitzt.

Das Schwefelchlorid gibt mit Petroleum und mit gereinigtem Terpenthinöl unter heftiger wechselseitiger Einwirkung, bei der sich Salzsäure entwickelt, eine zähe schwarze Masse und ausserdem wird ein rothbraunes Liquidum erhalten, welches von beiden deutlich eine ungleiche Natur hat.

Die Umstände haben es nicht gestattet, diese

Veränderungen des Schwefelchlorids durch Kohlenwasserstoffe weiter zu erforschen. Es muss bemerkt werden, dass das, was der Verfasser hier Bichloruret of Sulphur nennt, jedoch nicht $\bar{S}Cl$ gewesen zu sein scheint, sondern die Verbindung $SCl + \bar{S}Cl$, zwischen welchen er wahrscheinlich nicht den Unterschied gekannt hat.

Phosphor. Unterphosphorige Säure.

Ueber die unterphosphorige Säure hat A. Wurtz *) eine Untersuchung mitgetheilt. Diese Säure wurde nach der von H. Rose angegebenen Methode bereitet, nämlich aus dem Bleioxydsalz durch Schwefelwasserstoff. Die Lösung verändert sich nicht in der Luft, auch nicht im Sauerstoffgas, wenn sie nicht concentrirt ist. Sie kann im Wasserbade bis zu einem gewissen Grade verdunstet werden, aber diese Verdunstung muss, wenn sie anfängt einen schwachen Geruch nach Phosphorwasserstoff auszustossen, im luftleeren Raume über Schwefelsäure fortgesetzt werden.

Folgende Bereicherungen unserer Kenntnisse von dieser Säure mögen angeführt werden. Concentrirte Schwefelsäure wird durch sie beim gelinden Erwärmen auf die Weise zersetzt, dass sich schweflige Säure entwickelt und Schwefel niederfällt. Bleisuperoxyd verwandelt sich, wenn man es in kleinen Portionen in concentrirte unterphosphorige Säure schüttet, in phosphorigsaures Bleioxyd, in welches sich, wenn man das Einschütten fortsetzt, das Ganze verwandelt; aus 2 Atomen $\dot{P}b$ und 1 Atom $\dot{\bar{P}}$ entsteht 1 Atom $\dot{P}b^2\ddot{\bar{P}}$.

Erhitzt man sie mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, so schlägt sich unter Ent-

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 318.

wickelung von Wasserstoffgas metallisches Kupfer nieder. Aus neutralen Silbersalzen schlägt sich das Metall ohne Entwickelung von Wasserstoffgas nieder.

Die Auflösungen ihrer Salze oxydiren sich langsam an der Luft, und dabei bildet sich phosphorige Säure und nicht sogleich Phosphorsäure.

Wurtz hat mehrere von den Salzen dieser Säure analysirt, wie ich bei den Salzen anführen werde. Sie sättigt bekanntlich 1 Atom Basis, aber diese Salze nehmen immer Wasser auf, und wenn dieses Wasser mehr als 2 Atome beträgt, so kann der Ueberschuss durch gelinde Wärme ausgetrieben werden, aber die 2 Atome können nicht abgeschieden werden, sondern wenn die Temperatur zuletzt einen gewissen Grad erreicht, so entsteht Phosphorsäure auf Kosten des Sauerstoffs von dem Wasser, unter Entwickelung von Phosphorwasserstoffgas.

Dieses bereits bekannte Verhalten der unterphosphorigsauren Salze hat Wurtz zu einer anderen Ansicht über die Zusammensetzung dieser Säure veranlasst, die seiner Meinung nach nicht $\dot{P}$ sein könne, sondern eine Säure mit zusammengesetztem Radical $= PH^2$ sei, und aus diesem und 3 Atomen Sauerstoff bestehe $= P^2H^4 + 3O$.

Dass diese neue Ansicht unrichtig ist, werden wir aus dem erkennen, was ich über die Schwefelverbindungen des Phosphors anführen werde. Ausserdem liegt $\dot{P}$ so vollkommen innerhalb der Oxydationsreihe des Phosphors, dass sich dessen Existenz a priori voraussehen lässt. Es ist sehr wahrscheinlich, dass es in Zukunft glücken

wird, die Salze dieser Säure auf trocknem Wege, also wasserfrei hervorzubringen. Dass sie, nachdem sie sich einmal mit Wasser vereinigt haben, eine Portion von demselben mit solcher Kraft festhalten, dass sie es nicht eher als in einer Temperatur verlieren, in welcher sich ein Theil des Phosphors auf Kosten desselben in Phosphorsäure verwandelt, und ein anderer Theil mit Wasserstoff zu Phosphorwasserstoff zusammentritt, ist nichts Ungewöhnliches. In den phosphorsauren Salzen wird 1 Atom Wasser mit einer Kraft gebunden gehalten, dass es erst beim Glühen weggeht. Das gelinde erhitzte phosphorsaure Salz enthält auf 1 Aequivalent Phosphor 2 Atome Basis und 1 Atom Wasser, das unterphosphorigsaure Salz dagegen 1 Atom Basis und 2 Atome Wasser, in beiden Fällen 3 Atome, welches eine Folge der mit dem Stickstoff gemeinschaftlichen Eigenschaft des Phosphors zu sein scheint, dass sich mit 1 Aequivalent vorzugsweise 3 Aequivalente oder Atome elektropositiverer Körper vereinigen, wodurch sich also die neue Theorie über die Natur dieser Säure durchaus nicht als ein Bedürfniss herausstellt.

Phosphoroxyd.

Wenn Phosphor mit einer einigermaassen grossen Oberfläche in wasserfreier Luft gelassen wird, in welcher sich der weggenommene Sauerstoff allmälig ersetzen kann, so oxydirt er sich, wie ich gefunden habe, allmälig auf Kosten der Luft, aber ohne zu rauchen und ohne phosphorige Säure zu bilden, wie in feuchter Luft. Er verwandelt sich dabei in eine braune Masse, welche phorphorsaures Phosphoroxyd ist, und welche durch Wasser zersetzt wird, wie schon Leverrier von der

Verbindung gezeigt hat, die sich bildet, wenn man eine Lösung des Phosphors in Phosphorchlorür der Luft aussetzt.

Nach rascher und in grösserer Menge wird diese Verbindung erhalten, wenn man flüssigen Schwefelphosphor in eine Flasche giesst, die trockne Luft enthält, und welche man mit einem Kork verschliesst, der mittelst eines kurzen Chlorcalciumsrohrs einen Luftwechsel gestattet, ohne Feuchtigkeit durchzulassen. Die Innenseite der Flasche bekleidet sich dann mit einer braunen zähen Masse, die sich fortwährend vermehrt. Nach Verlauf einer Woche füllt man die Flasche mit Wasser an, worin sich die braune Masse zu einer schön gelben Milch auflöst, die man mit einem Heber abnimmt, so dass nichts von dem noch übrig gebliebenen Schwefelphosphor mitfolgt. Darauf wird die Flüssigkeit bis zu + 80° erwärmt, wodurch sie sich klärt, unter Absatz eines schön gelben Phosphoroxydhydrats, welches keinen Schwefel enthält, und welches dann gewaschen und in der Luft getrocknet wird. Diese Bereitungs-Methode des Phosphoroxyds ist ohne Zweifel die leichteste und am wenigsten kostbare.

Verbindungen des Phosphors mit Schwefel.

Ich habe eine Untersuchung über die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel angestellt *), welche bisher fast noch unbekannt waren.

Die allgemeinen Resultate dieser Untersuchung sind folgende: Schwefel und Phosphor vereinigen sich in denselben Verhältnissen, wie Sauerstoff und Phosphor. Jedem bekannten Oxydationsgrade entspricht eine atomistisch gleich zusammenge-

*) K. Vet. Akad. Handl. 1842, p. 37.

setzte Schwefelverbindung. Die, welche der unterphosphorigen Säure, der phosphorigen Säure und der Phosphorsäure entsprechen, sind Sulfide, welche ein gleiches Atomverhältniss von Basis sättigen, so dass 1 unterphosphoriges Sulfid 1 Atom Schwefelbasis aufnimmt, aber phosphoriges Sulfid und Phosphorsulfid sättigen 2 Atome.

So lange Phosphor und Schwefel keiner höheren Temperatur als + 100° ausgesetzt werden, entsteht weder phosphoriges Sulfid noch Phosphorsulfid, sondern, je nach der ungleichen Quantität von Phosphor, Phosphorsulfuret, unterphosphoriges Sulfid, oder ein Supersulfuretum des Phosphors, welches beim Erkalten aus einer Mutterlauge, die unterphosphoriges Sulfid ist, auskrystallisirt.

Erhitzt man aber Schwefel und Phosphor zusammen über + 100°, bis zu welchem Grade habe ich jedoch nicht ausmitteln können, so verbrennt der Phosphor auf Kosten des Schwefels, wenn dieser hinreicht, zu Phosphorsulfid, und da sie sich, wenn das Feuer-Phänomen stattfindet, im geschmolzenen Zustande befinden und das Product auch flüchtig ist, so entsteht eine sehr gewaltsame Explosion, begleitet von einem intensiven Lichtphänomen, und gefahrvoll sowohl als Explosion im Allgemeinen, als auch wegen der Verletzungen, die durch das Feuer enstehen können. Hieraus erklären sich also die Explosionen, die beim Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel stattfinden, gegen welche chemische Schriftsteller warnen, aber deren Grund man nicht richtig eingesehen hatte.

Das Phosphorsulfuret und das unterphospho-

rige Sulfid können in zwei ungleichen isomerischen Modificationen erhalten werden, von denen die eine flüssig ist und sich in der Luft oxydirt mit Entwickelung von phosphoriger Säure, und die andere eine rothe Farbe hat und sich nicht in der Luft bei der Mitteltemperatur derselben oxydirt.

Die Schwefelphosphor-Verbindungen der ersten Modification werden sehr einfach durch Zusammenschmelzen richtig abgewogener Verhältnisse erhalten. Das Zusammenschmelzen kann theils in ausgekochtem Wasser, theils in einem Rohr geschehen, welches wohl verschlossen und vor dem Schmelzen eine Weile bei Seite gelegt wird, damit der Sauerstoff der Luft darin von dem Phosphor aufgenommen wird. Der Einfluss, welchen diese geringe Quantität Luft auf die Veränderung der Proportionen ausübt, ist ohne Bedeutung. Das Zusammenschmelzen geschieht entweder in einer Kachelofennische, in welcher die Temperatur nicht über $+100^0$ steigt, oder im Wasserbade, und dasselbe erfolgt dann ruhig und ohne alle Gefahr einer Explosion.

Das *Phosphorsulfuret*, P^2S, ist ein wasserklares, etwas schwerflüssiges farbloses Liquidum, welches einige wenige Grade unter 0^0 zu einem Haufwerk von feinen farblosen Krystallen erstarrt. Es lässt sich in Wasserstoffgas unverändert überdestilliren und wird vom Glase, wie Quecksilber abgestossen. Es raucht in der Luft, und riecht nach phosphoriger Säure, entzündet sich leicht und gewöhnlich von selbst, wenn es von einem porösen Körper eingesogen der Luft ausgesetzt wird. Es löst in der Wärme mehr Phosphor auf,

der aber beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Kaustische Alkalien verwandeln sich damit bei gewöhnlicher Lufttemperatur in eine Lösung von einem unterphosphorigsauren Salz und einem Multisulfuretum von dem Radical des Alkali's, mit Zurücklassung von Phosphor. Ungefähr bei +100° wird dabei selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas entwickelt.

Das *unterphosphorige Sulfid* ist ein klares, blassgelbes Liquidum, dass sich in Wasserstoffgas unverändert überdestilliren lässt. Das Gas desselben ist farblos. Es bleibt flüssig in einer Temperatur, in welcher das vorhergehende Sulfuret erstarrt, aber darunter erstarrt es zu einer weissen Masse, die aus feinen Krystallen zusammengesetzt ist. In der Luft raucht es und riecht dabei gleichzeitig nach phosphoriger Säure, welche sich dabei bildet, und dem Chlorschwefel ähnlich widrig. In feuchter Luft verdunstet es und der entstehende Dampf condensirt sich zu einer sehr sauren Flüssigkeit, die aus Phosphorsäure und Schwefelsäure besteht. Lässt man es auf einem Uhrglase lange Zeit in der Luft, so bleibt eine weisse, feuchte, saure Masse zurück, welche feine Krystalle von dem Supersulfuretum zeigt, und ausgemacht wird von Schwefel der mit einer sauren Flüssigkeit gemengt ist, welche Schwefelsäure und Phosphorsäure enthält. In wasserfreier Luft oxydirt es sich auch auf die S. 44 angeführte Weise, aber es bringt einen braunen Körper hervor, der durch Wasser zersetzt wird, in Phosphorsäure und ein wenig Schwefelsäure, die sich auflösen, und in schön gelbes Phosphoroxydhydrat, welches ungelöst bleibt. Gegen kausti-

sche Alkalien verhält es sich, wie das Sulfuretum, mit dem Unterschiede, dass es mehr von dem Multisulfuretum bildet und weniger Phosphor zurücklässt. In wasserfreier Gestalt vereinigt es sich in erhöhter Temperatur mit Schwefelblasen, wobei gewöhnlich eine starke Wärme-Entwickelung stattfindet. Durch noch höhere Temperatur lässt es sich daraus unverändert wieder austreiben.

Setzt man Schwefel zu dem unterphosphorigen Sulfid, und erhitzt man ihn damit bis zu einer Temperatur zwischen + 30° bis + 100°, so löst er sich darin auf, wenn sein Gewicht nicht viel mehr beträgt, als das des unterphosphorigen Sulfids, und beim Erkalten schiessen dann aus der Auflösung grosse, regelmässige, schwefelgelbe Krystalle an, welche schon von Dupré beschrieben worden sind (Jahresb. 1842, S. 54). Sie sind mit der Mutterlauge durchdrungen und rauchen in der Luft. Sie können davon allmälig befreit werden, wenn man sie sich in einer Luft oxydiren lässt, die man fortwährend im Maximum der Feuchtigkeit erhält. Sie bestehen nicht, wie Dupré angegeben hat, aus P + 3S, sondern aus P + 12S, und sie sind ein Supersulfuretum, analog dem krystallisirenden Supersulfuretum des Arseniks.

Schwefelphosphorverbindungen der festen Modification entstehen, wenn unterphosphoriges Sulfid dem gemeinschaftlichen Einfluss einer gewissen höheren Temperatur und eines kohlensauren Alkali's oder einer stärkeren Schwefelbasis ausgesetzt wird.

Rothes Phosphorsulfuret wird gebildet, wenn man in einem lose verkorkten Rohr ein wenig

unterphosphoriges Sulfid mit wasserfreiem kohlensauren Natron mengt und das Gemenge in einer nicht gar zu strengen Hitze erwärmt. Am besten geschieht dies auf einer Sandkapelle, die man so erhitzt, dass ein daneben gestelltes Metallgefäss mit Wasser gerade im Sieden erhalten wird. Dadurch entstehen, in Folge der Zersetzung eines Theils von dem Natronsalz, Natrium-Sulfophosphit und Phosphorsulfuret, welches sich durch die Einwirkung der alkalischen Masse allmälig roth färbt, anfangs im Boden und nachher höher hinauf. Der Versuch erfordert einige Stunden und, wenn man sieht, dass sich die Masse nicht mehr höher hinauf röthet, lässt man das Rohr erkalten und schneidet es ein wenig unterhalb der grötheten oberen Schicht ab, worauf man es sogleich in Wasser fallen lässt, weil sich sonst die entblöste Masse entzündet. Das Wasser lässt ein schön und tief zinnoberrothes Pulver ungelöst zurück, welches gewaschen und in der Luft dünn ausgebreitet getrocknet werden kann. In Masse entzündet es sich leicht. Es ist dem Phosphoroxyd ähnlich, welches sich neben der Phosphorsäure beim Verbrennen des Phosphors bildet. In Destillationsgefässen in Wasserstoffgas erhitzt, bekommt es eine dunklere Farbe, so dass es zuletzt schwarz aussieht, aber beim Erkalten nimmt es seine frühere Farbe wieder an. In stärkerer Hitze verflüchtigt es sich ohne vorher zu schmelzen, und das, was sich dann condensirt, ist flüssiges Phosphorsulfuret der ersten Modification.

Das *unterphosphorige Sulfid* wird in dieser Modification erhalten, wenn man poröses wasser-

freies Schwefelmangan, welches auf nassem Wege bereitet und nachher in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas erhitzt worden ist, in einem mit Wasserstoffgas gefüllten Apparate mit flüssigem unterphosphorigen Sulfid erhitzt. Die Vereinigung geschieht mit grosser Heftigkeit und rascher Temperatur-Erhöhung, wodurch der grösste Theil des überflüssigen unterphosphorigen Sulfids abdestillirt. Der Rückstand muss in sehr gelinder Hitze abdestillirt werden, weil das Schwefelmangan das unterphosphorige Sulfid leicht verliert. Man erhält eine gelbgrüne Verbindung, die bei der Behandlung mit Salzsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelt und eine Lösung von Manganchlorür liefert, während das unterphosphorige Sulfid ungelöst bleibt, in Gestalt eines röthlichen, brandgelben Pulvers, welches gut ausgewaschen und getrocknet wird.

Getrocknet ist es pomeranzengelb, sich ins Rothe ziehend. Es entzündet sich erst bei + 80° und verbrennt mit Phosphorflamme und starkem Rauch. Bei der trocknen Destillation verhält es sich wie das Sulfuret, es schwärzt sich und verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen; das Destillationsproduct ist flüssiges gelbes unterphosphoriges Sulfid. Es wird von kaustischem Ammoniak in sehr geringer Menge mit gelber Farbe aufgelöst und kann daraus durch Säuren wieder gefällt werden. Von kaustischem Kali wird es auch etwas aufgelöst, aber das Aufgelöste ist phosphoriges Sulfid, und dabei entwickelt sich ein nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas.

Wird auf nassem Wege bereitetes und darauf in Schwefelwasserstoffgas erhitztes Schwefelzink

auf dieselbe Weise behandelt, so erhält man eine mennigrothe Verbindung, die bei der Behandlung mit Salzsäure, in welcher sich das Schwefelzink auflöst, einen schön mennigrothen Körper ungelöst zurücklässt, der sich in der Luft bei ungefähr + 50° entzündet und aus $P^2S + PS$ besteht, oder aus 1 Atom unterphosphorigem Sulfid und 1 Atom Phosphorsulfuret, die sich beide in der rothen Modification befinden. Die Zinkverbindung selbst besteht, wenn sie richtig gesättigt worden ist, aus $\acute{Z}nP^2S + \acute{Z}nPS$. Bei der Destillation in Wasserstoffgas verhält sie sich wie die vorhergehenden Körper, und liefert dabei eine entsprechende Verbindung in der flüssigen Modification.

Der Phosphor hat bekanntlich mehrere allotropische Modificationen, von denen die vorzüglich charakteristischen sind: 1) der Phosphor in seiner gewöhnlichen Form, worin er ungefärbt, durchsichtig und in der Kälte krystallinisch ist, so wie ausgezeichnet durch seine rauchende, langsame Oxydation in der Luft; und 2) die rothe Modification, in welche er durch Einwirkung des Sonnenlichts übergeht, selbst im luftleeren Raume des Barometers. Derselbe raucht oder oxydirt sich nicht in der Luft, und kehrt durch Destillation in seine gewöhnliche Form wieder zurück. Es liegt hier offenbar vor Augen, dass die flüssigen Schwefel-Verbindungen den ersteren, und die rothen den letzteren enthalten.

Will man dann dies auf andere isomerische Verbindungen des Phosphors ausdehnen, so wird es sehr wahrscheinlich, dass das gelbe Phosphor-

oxyd, welches sich bei gewöhnlicher Luft-
peratur bildet, den gewöhnlichen Phosphor
hält, und dass das dunkelrothe, welches
Verbrennen des Phosphors in der Luft
Phosphorsäure entsteht, die rothe Modifi
enthält.

Dass die Phosphorsäure in der Form, wie
durch Salpetersäure mit Phosphor erhalten
den gewöhnlichen Phosphor enthält, kann sch
lich bezweifelt werden, und daraus wird es h
wahrscheinlich, dass die Pyrophosphorsäure
Säure des rothen Phosphors ist.

Von den beiden bekannten Phosphorwa
stoffgasen zeigt das eine, welches durch Be
lung des gewöhnlichen Phosphors mit Kali
erhalten wird, wegen seiner Selbstentzündlic
dass es den gewöhnlichen Phosphor enthält.
nicht selbstentzündliche Gas muss dagegen
rothen Phosphor enthalten, weil es gebildet
wenn man die rothen Schwefelverbindunge
linde mit Kalilauge erhitzt, so wie auch,
man das selbst entzündliche Gas dem So
lichte aussetzt, welches dann auf den Pho
in dem Gase denselben Einfluss ausübt, wie
den gewöhnlichen Phosphor im isolirten Zust
H. Rose hat zwei isomerische Modificati
von Phosphorstickstoff entdeckt, von denen
eine, durch kalte Behandlung entstandene
los ist und sich so erhält, wenn man sie erh
die andere durch warme Behandlung entstan
ist wenig gefärbt, aber sie wird dunkler u
zuletzt schwarz, wenn man sie erhitzt, wora
sie ihre hellere Farbe beim Erkalten wieder b
kommt, und dadurch erkennt man hier den

en Phosphor, gleichwie in den Schwefelver-
dungen.

Diese Umstände beweisen, was ich bereits im
esberichte 1841, S. 13 angeführt habe, dass
erische Modificationen nicht immer auf einer
eichen Anordnung der Atome sondern auch auf
n ungleichen allotropischen Zustand beruhen,
welchem sich ein oder beide Grundstoffe befin-
, wobei also vollkommene Isomorphie mög-
sein kann. Der Phosphor hat dann nicht al-
diesen wichtigen Umstand bewiesen, son-
n er stellt auch zugleich merkwürdigerweise
Möglichkeit heraus, dass wir mit einiger Si-
rheit einsehen können, in welchem von den al-
opischen Zuständen sich der Phosphor in einer
n der isomerischen Modificationen befindet.

Ich habe im Vorhergehenden nicht der Meta-
sphorsäure aus dem Grunde erwähnt, weil
sie nicht als eine besondere isomerische Mo-
cation der Phosphorsäure betrachte, sondern
eine Verbindung der Phosphorsäure mit was-
freier Phosphorsäure, ganz nach demselben
rbild, welches die Weinsäure in ihrem Zustande
Tartralsäure und Tartrelsäure darstellt (Jah-
b. 1840, S. 389.) was am besten aus der Zu-
mmensetzung der metaphosphorsauren Salze,
lche analysirt worden sind, erkannt wird, von
en einige 1 Atom wasserfreie Säure auf 1 Atom,
d andere auf 2 Atome von dem pyrophosphor-
uren Salz enthalten.

Phosphoriges Sulfid wird erhalten, wenn man
1 Atom Mangan-Hyposulfophosphit mit 2 Atomen
Schwefel vermischt und das Gemenge in Wasser-
stoffgas erhitzt, bis nur noch Schwefelmangan

übrig ist, oder auch, wenn man rothes unterphosphoriges Sulfid mit 2 Atomgewichten Schwefel zusammenreibt und das Gemenge sublimirt. Die Vereinigung geschieht unter Wärme-Entwickelung, wodurch augenblicklich ein kleiner Theil von der Masse verflüchtigt wird, aber dies findet ohne alle Gefahr statt. Das phosphorige Sulfid ist nach der Sublimation amorph, blassgelb, durchsichtig, bleibt sehr lange Zeit weich, wie Sγ, und es wird undurchsichtig, wenn es erstarrt. In feuchter Luft oxydirt sich der Phosphor darin sehr rasch, und es verwandelt sich dabei in ein Gemenge von Schwefel mit flüssiger Phosphorsäure. Es raucht und leuchtet nicht im Dunkeln. Es löst sich in kaustischen und kohlensauren Alkalien leicht auf, in den letzteren mit Abscheidung von Schwefel. Aus den ersteren kann es durch Säuren wieder ausgefällt werden.

Das *Phosphorsulfid* kann auch auf ähnliche Weise wie das phosphorige Sulfid erhalten werden, wenn man die Schwefelquantität auf 4 Atome vermehrt. Die Vereinigung des rothen unterphosphorigen Sulfids mit Schwefel geschieht mit etwas grösserer Wärme-Entwickelung, aber ganz ohne alle Gefahr. Das Phosphorsulfid krystallisirt sowohl, wenn man es schmilzt und dann wieder erkalten lässt, als auch wenn man es langsam sublimirt. Es ist blassgelb; die Krystalle sind durchsichtig und wenig gefärbt und häufig der Länge nach stark gestreift. Es löst sich mit grösster Leichtigkeit in kaustischen und kohlensauren Alkalien, aber es wird dadurch vollkommen zersetzt, so dass Säuren aus der Lösung nur Schwefel fällen, der sehr wenig beträgt im Ver-

hältniss zu der aufgelösten Quantität von Sulfid. — Die Schwefelsalze desselben werde ich bei den Salzen anführen.

Chlor. Atomgewicht desselben.

Die Revision der Atomgewichte, welche sich in Folge der Meinung vorbereitete, dass man sie als gerade Multipla von dem Aequivalent-Gewicht des Wasserstoffs finden werde, hat auch erneuerte Versuche über das Aequivalent-Gewicht des Chlors hervorgerufen. Marignac *), veranlasst durch die Dumas'schen Ansichten, stellte darüber Versuche an, die er im April 1842 der französischen Academie der Wissenschaften mittheilte. Er leitete über gewogenes Kupferoxyd in etwas erhöhter Temperatur Salzsäuregas, sammelte das dabei sich bildende Wasser auf und wog es, und bestimmte das Gewicht des erhaltenen Kupferchlorids, woraus sich das Aequivalent-Gewicht des Chlors leicht berechnen liess zu genau 450 oder dem 36fachen vom Aequivalent-Gewicht des Wasserstoffs.

Ungefähr zu derselben Zeit hatte Laurent **) jener Academie eine Untersuchung über das Aequivalent-Gewicht des Chlors mitgetheilt, angestellt in der Absicht zu bestimmen, ob es ein gerades Multiplum des Wasserstoff-Aequivalents sei. Er wählte dazu einen anderen Weg, indem er einen Körper analysirte, welcher erhalten wird, wenn man Naphtalinchlorid, $C^{10}H^{8} + 2Cl$, mit mehr Chlor behandelt, wodurch aus 2 Atomen des Chlorids, $= C^{20}H^{16}Cl^{8}$, 2 Atome Was-

*) Comptes rendus T. XIV, p. 570.

**) Comptes rendus des Séances de l'Acad. des Sciences. T. XIV, p. 456.

serstoff austreten und durch 2 Atome Chlo setzt werden, so dass die Zusammensetzung neuen Verbindung = $C^{20}H^{14}Cl^{10}$ wird. Drei lysen gaben folgende Resultate:

Kohlenstoff	39,47	39,41	39,39
Wasserstoff	2,31	2,30	2,33
Chlor	58,22	58,29	58,28.

Wenn diese Analysen berechnet werden, ist es klar, dass in der Rechnung das Atom wicht des Chlors auch Einfluss auf den Kohl stoff-Gehalt hat, so dass, wenn das erstere hoch oder zu niedrig angenommen wird, wenig oder zu viel Kohlenstoff erhalten wi was jetzt völlig beweisende Kraft hat, nachd das Atomgewicht des Kohlenstoffs der richtig Zahl so nahe gekommen ist, dass die Abweichu ohne wesentlichen Einfluss ist. Das alte Aequ valent-Gewicht des Chlors liegt zwischen de 30 und 36fachen von dem des Wasserstoffs, u es ist = 442,65; aber H × 35 = 437,5 u H × 36 = 450. Die Resultate der Berechnu stellen sich folgendermaassen heraus:

	Cl = 437,5	Cl = 442,65	Cl = 450
Kohlenstoff	39,73	39,468	39,088
Wasserstoff	2,32	2,302	2,280
Chlor	57,95	58,230	58,632,

von denen also die Rechnung nach dem alten Aequivalentgewicht allein nur mit dem Resultat de Analyse übereinstimmt.

Marignac *) erneuerte darauf seine Untersuchung über das Atomgewicht des Chlors, und

*) Ann. d. Ch. u. Ph. XLIV, 11.

beschloss dabei denselben Weg zu verfolgen, welchen ich bei meinen, vor ungefähr 30 Jahren angestellten Versuchen gewählt hatte. Diese Untersuchung ist, wie es scheint, ohne allen Einfluss einer vorgefassten Meinung, wie das Resultat werden müsse, ausgeführt worden, mit gewissenhafter Genauigkeit und mit Aufmerksamkeit auf alle Umstände, welche Fehler veranlassen können, wodurch seine Arbeit völliges Vertrauen zu verdienen scheint.

Ich will einen kurzen Auszug aus seinen Versuchen mittheilen.

Chlorsaures Kali wurde durch wiederholte Umkrystallisirungen gereinigt, dann zum feinsten Pulver gerieben und in das für die Zersetzung bestimmte, gewogene Gefäss gelegt, in welchem es zunächst lange Zeit in einem Oelbade bei einer Temperatur von + 250° erhalten und dann gewogen wurde. Darauf wurde es darin einer Temperatur ausgesetzt, in welcher daraus der Sauerstoff ausgetrieben wird, und welche zuletzt bis zum völligen Glühen getrieben werden muss. Hierbei findet es fast immer statt, dass das weggehende Gas trübe wird durch einen feinen Staub, welcher dem Gase folgt, und welcher das Gewicht des Sauerstoffs vergrössern würde, wenn man ihn mitfolgen lassen würde. Dieser Staub rührt von feinen Salzpartikeln her, welche die zerplatzenden Gasblasen aufwerfen, und welche, wenn sie sehr fein sind nicht wieder zurückfallen, ehe das Gas in das Ableitungsrohr gelangt. Das Mitfolgen derselben mit dem Gase wurde auf die Weise verhindert, dass er dasselbe durch ein langes Rohr leitete, welches eine verengte Stelle

hatte, vor welcher reiner und geglüheter Asbest geschoben worden war, durch welchen das Gas filtrirt wurde *). Diese mechanische Sublimation, welche sehr schwierig zu vermeiden ist, giebt diesen Versuchen eine kleine Unsicherheit dadurch, dass dieser Staub nicht bloss aus Chlorkalium besteht, sondern auch noch chlorsaures Kali enthält, welches also nicht zersetzt wird; es ist jedoch eine nur so geringe Menge, dass es wenig auf das Resultat einwirkt. Marignac fand ferner, dass das weggehende Gas nicht absolut frei von Chlor ist; aber als er das Sauerstoffgas beim Heraustreten durch kaustisches Ammoniak leitete und nachher dieses auf einem Salmiakgehalt prüfte, erhielt er von 50 Grammen chlorsauren Kali's einen Silberniederschlag, der nicht mehr, als 3 Milligrammen wog, weshalb auch diese Fehlerquelle ohne bemerkenswerthen Einfluss ist.

Marignac stellte 7 Versuche an und alle in so grossem Maassstabe, dass zu jedem derselben 50 bis 70 Grammen chlorsauren Kali's angewendet wurden, mit sehr kleinen Schwankungen zwischen 39,155 und 39,167 Procent Sauerstoff, wovon er 39,161 als gleiches Resultat von 2 Versuchen für die richtige Zahl annimmt. Ich hatte

*) Ich wandte bei meinen Versuchen ein Diaphragma von Filtrirpapier an, welches zuerst auf das Ende des Rohrs gelegt und um die Kanten desselben gedrückt und umbunden wurde, so dass es nach dem Wiederabschieben davon eine Art cylindrischen Sacks bildete, durch welchen das Gas filtrirt wurde. Dasselbe wurde vor dem Versuche in ein weiteres Glasrohr luftdicht eingeschoben, welches dem Gase dann seinen Durchgang gestattete, und er wurde mit diesem Rohr getrocknet und gewogen.

39,15 erhalten. Wir haben schon im Vorhergehenden S. 13 gesehen, dass Pelouze's Versuche mit denen von Marignac und mit meinen übereinstimmen. Aus diesen Versuchen folgt das Atomgewicht für das Chlorkalium = 932,14 und nach meinen Versuchen = 932,568.

Zur Controle stellte Marignac auch Versuche mit überchlorsaurem Kali an, welches 49,173, 49,174 und 49,175 Procent Sauerstoff lieferte. Hiernach wird das Atomgewicht des Chlorkaliums = 932,577 oder sehr nahe mit dem von mir erhaltenen Resultat gleich. Aber er fand immer, dass wenn das aus diesem Salz erhaltene Chlorkalium in Wasser aufgelöst wurde, eine geringe Spur von Eisenoxyd unaufgelöst blieb, und er hat, nachdem diese Abhandlung bereits herausgegeben worden war, eine Notiz nachträglich gegeben, dass es ihm geglückt sei, das überchlorsaure Kali von diesem Eisengehalte, welches vielleicht von eisensaurem Kali herkommen kann, auf die Weise zu befreien, dass er die warme Auflösung des Salzes mit ein Paar Tropfen Salzsäure vermischte und ein wenig metallisches Eisen hineinbrachte, wodurch das in dem Salze vorhandene Eisen zu Eisenchlorür reducirt wurde, so dass dasselbe nachher bei der Krystallisation des Salzes in der Auflösung zurückblieb, und das Salz dadurch vollkommen eisenfrei erhalten werden konnte. Dieses Salz, mit dem er nur einen Versuch anstellen konnte, gab 48,9916 Procent Sauerstoff, was für das Chlorkalium das Atomgewicht zu 932,14 gibt. Man kann dabei immer die Bemerkung machen, dass man keinen Grund einsieht, warum das eisenfreie Salz weniger Sauerstoff ge-

ben sollte, als das durch eine Spur davon v
reinigte; denn wenn auch die Eisensäure
wäre, so müsste sie weniger Sauerstoff entl
als die Ueberchlorsäure, weil 2 Atome
442,65 und 2 Atome Eisen 678,4 wiegen.
ser letztere Versuch hat also kein Stimmrecl

Um nun das Atomgewicht des Chlors z
kommen, bleiben noch zwei Analysen übrig,
lich die Bestimmung der Zusammensetzun
Chlorsilbers, und die Ausmittelung der Q
tät von Chlorsilber, die aus einer bestin
Quantität Chlorkalium erhalten wird.

Was das erstere anbetrifft, so fand er,
100 Theile Silber 132,74 Th. Chlorsilber g
Die Mittelzahl meiner Versuche war 132,75

Ausserdem fand er, dass 100 Theile C
kalium 192,33 bis 192,34 Th. Chlorsilber g
Ich hatte 192,4 erhalten.

Marignac berechnet, dass wenn das C
kalium nach der Analyse des chlorsauren
ein Atomgewicht von 932,14 hat, so ents
der von ihm gefundene Chlorgehalt der Chl
berquantität = 442,14, welches dann das A
gewicht des Chlors ist, worauf für das K
das Atomgewicht = 490 übrig bleibt. Meine
suche hatten für das erstere 442,651 und fü
letztere 489,916 Atomgewicht gegeben. D
berechnet er das Atomgewicht des Silber
1350, nach meinen Versuchen ist es = 1351

Marignac hat ferner den Chlorsilberg
von dem Chlorkalium nach dem niedrigsten
sultat der Versuche berechnet, welches 1
gab. Nimmt man die Mittelzahl von beiden,
wohl am richtigsten ist, so erhält man 192

Auf wie kleinen Beobachtungsfehlern die letzten Zahlen in den Atomgewichten beruhen, wird am besten daraus bewiesen, dass nach dieser Zahl wird das

Aequivalentgewicht des Chlors = 442,198
Atomgewicht des Kaliums = 489,954
Atomgewicht des Silbers = 1350,630

Es ist wahrscheinlich unmöglich, jemals über das richtige Atomgewicht irgend eines Körpers Gewissheit zu erlangen; aber wenn man ihm so nahe gekommen ist, dass Versuche so unbedeutend schwanken wie hier, so kann es für die Anwendung in der Wissenschaft gleichgültig sein, welche von den schwankenden Zahlen gewählt wird, wenn nur alle dieselbe Zahl gebrauchen. — Inzwischen ergibt sich daraus, dass weder das Atomgewicht des Chlors noch das des Kaliums ein gerades Multiplum von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs ist, wiewohl diesem das des Silbers sehr nahe kommt.

Löslichkeit des Chlors in Wasser.

Pelouze*) hat die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser bei ungleichen Temperaturen untersucht. Er hat gefunden, dass es darin löslicher ist als man bisher angenommen hatte, wenn man es bei der Sättigung der Flüssigkeit mit Chlorgas in völliger Ruhe lässt, bis alle atmosphärische Luft in dem von der Flüssigkeit nicht eingenommenen Theil der Flasche vollkommen durch Chlorgas ersetzt ist. Schüttelt man das chlorhaltige Liquidum, wenn noch eine Portion Luft in der Flasche übrig ist, so absorbirt das Wasser Luft und gibt dafür Chlor ab mit überraschender Schnel-

*) L'Institut. Nr. 473, p. 11.

ligkeit und im directen Verhältnisse ihrer ungleichen Löslichkeit, so dass kaum irgend ein Gas so leicht durch Luft ausgetrieben wird, wie das Chlorgas.

Die Quantität des aufgelösten Chlorgases wurde nach der bekannten Gay-Lussac'schen Chlorprobe mit arseniger Säure (Jahresb. 1837. S. 163) bestimmt. 100 Volumen Wasser lösen bei den nebenstehenden Temperaturen folgende Volumen Chlorgas auf:

175 bis	180	bei	0°
270 —	275	—	+ 9°
270 —	275	—	10°
250 —	260	—	12
250 —	260	—	14
245 —	250	—	14 *)
200 —	210	—	30
155 —	160	—	40
115 —	120	—	50
60 —	65	—	70.

Die gesättigte Lösung ist grünlich gelb.

Unterchlorige Säure.

Gay-Lussac **) hat eine Untersuchung über die unterchlorige Säure vorgenommen, hauptsächlich in der Absicht zu beweisen, dass ihre bleichende Kraft dieselbe sei, wie die der ganzen Quantität von Chlor, welche zur Bildung der unterchlorigen Säure verbraucht wird; d. h. dass 1 Atom $\dot{C}l$ dieselbe Bleichkraft besitzt, wie 2Cl.

Er fand, dass sich diese Säure in flüssiger Form mit Leichtigkeit bildet, wenn man Chlorgas in ein Gemenge von fein geriebenem Queck-

*) Diese Zahl ist wahrscheinlich ein Druckfehler.

**) Ann. der Chem. und Pharm. XLIII, 153.

silberoxyd und Wasser leitet, wobei das Wasser Quecksilberchlorid und unterchlorige Säure auflöst; und ist dann ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd vorhanden, so vereinigt sich dieser mit einem Theil von dem Chlorid zu dem bekannten braunen basischen Chlorid. Gay-Lussac hat ausserdem die schon früher durch Balard's Versuche bekannte Zusammensetzung dieser Säure bestätigt. Er hat einen Versuch beschrieben, um dieselbe in Gasform aus trocknem Quecksilberoxyd und trocknem Chlorgas darzustellen, bei dem er Quecksilberchlorid und ein farbloses Gas erhielt, welches er für das der unterchlorigen Säure hält, aber welches nach späteren Versuchen von Pelouze nichts anderes als Sauerstoffgas ist. Er hat ferner untersucht, wie sich eine gesättigte Lösung dieser Säure beim Kochen verhält; es wird dabei ein Theil derselben in Chlorsäure und in Chlor zersetzt, und unterwirft man die gesättigte Lösung einer fractionirten Destillation, so geht mit dem ersten Zehntel von dem Wasser $\frac{1}{4}$ von der unterchlorigen Säure über, mit dem zweiten Zehntel ein wenig mehr als $\frac{1}{5}$, mit dem dritten Z. $\frac{1}{6}$ und so allmälig abnehmend, bis zuletzt, wenn noch ein $\frac{1}{10}$ übrig ist, nichts mehr davon zurück ist.

Eine für die Kenntniss dieser Säure weit wichtigere Untersuchung ist von Pelouze *) ausgeführt worden. Derselbe hat gefunden, dass gewöhnliches rothes Quecksilberoxyd, welches mit Chlor und Wasser die unterchlorige Säure bildet, mit Chlor, wenn beide wasserfrei sind, nur Queck-

*) L'Institut. Nr. 473, p. 9.

silberchlorid und Sauerstoffgas hervorbringt. Dagegen ist das mit Kali gefällte gelbe Quecksilberoxyd das richtige Material für die Darstellung der unterchlorigen Säure. Die wechselseitige Einwirkung von diesem Oxyd mit Chlorgas ist so heftig, dass wenn keine besondere Vorkehrungen zur Vermeidung der Erhitzung getroffen werden, bei der Vereinigung ein Feuer-Phänomen stattfindet, wodurch die unterchlorige Säure zerstört wird. Erhitzt man aber das gelbe Quecksilberoxyd bis zu $+ 280^0$ oder $+ 300^0$ vor der Anwendung, so hat es einen guten Theil von der Heftigkeit seines Vereinigungsstrebens zum Chlor verloren, und es kann dann mit völliger Sicherheit angewandt werden, ohne dass man eine zu heftige Einwirkung zu befürchten hat.

Pelouze's Bereitungsmethode dieser Säure in Gasform ist folgende: Man füllt ein Glasrohr mit dem erhitzten gelben Quecksilberoxyd, und leitet durch dasselbe einen nicht zu raschen Strom von reinem und trocknem Chlorgas, wodurch das Oxyd Stück für Stück in Chlorid verwandelt wird, unter Bildung von unterchlorigsaurem Gas, welches aus dem anderen Ende des Rohrs heraustritt. Dieses Ende des Rohrs muss ausgezogen und so gebogen sein, dass das Gas dadurch in eine trockne Flasche bis auf den Boden geführt werden kann, wo es sich dann in Folge seiner Schwere unter die atmosphärische Luft lagert, so dass diese dadurch allmälig herausgetrieben wird, ganz so, wie es sich mit dem Chlor verhält. Will man die Säure in Wasser aufgelöst haben, so giesst man Wasser in die Flasche, und setzt das

Einleiten des Gases bis zur Sättigung des Wassers fort.

Das Gas der unterchlorigen Säure ist coërcibel, selbst schon durch starke Abkühlung ohne Druck, so dass, wenn man es in einen kleinen Glaskolben mit langem Halse einleitet und denselben mit Kochsalz und Eis oder Schnee so abkühlt, dass die Temperatur unter — 20° sinkt, es sich zu einem Liquidum condensirt.

Dieses Liquidum ist roth, wie arterielles Blut, und hat einen Geruch, der gleichzeitig an Chlor und Jod erinnert, aber er ist viel stärker, wie der von diesen, und greift die Augen auf eine schmerzhafte Weise an. Es nimmt seine Gasform erst zwischen + 17° und + 20° wieder an. Die Farbe des Gases ist rothgelb und lässt sich nicht mit der des Chlorgases verwechseln. Es ist gefährlich einzuathmen, auch in geringer Quantität, und es bewirkt einen Husten, der häufig mit blutigem Auswurf begleitet wird.

Die flüssige unterchlorige Säure veranlasst, ungeachtet sie erst über + 17° ihre Gasform wieder annimmt, doch leicht eine Explosion, auch bei — 20°. Befindet sie sich in einem Glasrohr, und macht man an demselben einen Feilstrich, so explodirt sie durch die Erschütterung, und es ist gefährlich, sie aus einem Gefässe in ein anderes zu giessen. Diese Explosion besteht nicht allein in ihrer Verflüchtigung, sondern gleichzeitig auch in ihrer Zersetzung in Chlorgas und in Sauerstoffgas. Arsenik, Phosphor und Kalium werden oxydirt, häufig mit Explosion, wenn man sie in die flüssige Säure oder in deren Gas wirft. Feines Pulver von Antimon bewirkt dasselbe, aber

nicht, wenn man dieses Metall in kleinen Körnern mit glänzender krystallinischer Oberfläche hineinbringt, und flüssige Säure kann man darüber abdestilliren, ohne dass sie davon angegriffen werden.

Im Uebrigen wird das unterchlorigsaure Gas durch sehr gelinde Erwärmung zersetzt, häufig mit Explosion; aber zuweilen trennen sich die Bestandtheile langsam und ohne Knall. Es ist in Wasser viel löslicher als man gewöhnlich geglaubt hat. Pelouze fand, dass Wasser von 0° sein 200faches Volumen davon auflösen kann, was, da das Gas 2,977 specifisches Gewicht hat, und 1 Liter davon 3,864 Grammen wiegt, auf 100 Gewichtstheile Wasser 77,364 Gewichtsth. unterchlorige Säure ausmacht, entsprechend 1-Atomgewicht unterchloriger Säure auf 6 Atomgewichte Wasser. Diese Lösung besitzt die Farbe des Gases und ein Bleichungsvermögen, welches dem 400fachen Volum Chlorgas entspricht.

Pelouze hat Betrachtungen darüber angestellt, dass das auf trocknem Wege gebildete rothe Quecksilberoxyd, so wie das, was durch Glühen des salpetersauren Salzes erhalten wird, nicht ohne Vermittelung von Wasser die unterchlorige Säure hervorbringt, und er glaubt, dass dieses von deren krystallinischem Zustande herrühre, welcher dem auf nassem Wege gefällten gänzlich fehlt, und er bezieht sich dabei auf das angeführte Verhalten des Antimons in krystallinischen Körnern, die nicht auf die Zusammensetzung der unterchlorigen Säure einwirken, während dieselbe durch fein geriebenes Antimon mit

Heftigkeit zersetzt wird. Er führt an, dass wenn man gleiche Gewichtsmengen von beiden Quecksilberoxydsorten einer gleich hohen Temperatur aussetzt, so findet man das auf nassem Wege bereitete schon in Quecksilber und in Sauerstoff verwandelt, wenn nur erst ein kleiner Theil von dem anderen zersetzt worden ist. Ausserdem führt er auch einige andere Beispiele als Beweise an, dass sich das krystallinische Gefüge der kleinsten Theile den chemischen Veränderungen mit einer Kraft widersetze, die den amorphen Körpern mangele.

Hiergegen hat Gay-Lussac *) den Einwurf gemacht, dass es vielleicht nicht richtig sei, der krystallinischen Textur eine chemische Wirkung zuzuschreiben. In einem krystallisirten Körper liegen die kleinsten Theile dichter zusammen, wie in einem ganz amorphen, und durch Reiben kann man dem ersteren dieselbe feine Vertheilung geben, wie dem letzteren, wodurch es klar wird, dass das, was in dem ersteren Falle eine, im Verhältniss zu dem letzteren lebhaftere Einwirkung verhindert, eine blosse mechanische Ursache ist. Während das im amorphen Zustande gefällte Oxyd augenblicklich ganz und gar von dem Chlor durchdrungen wird, wirkt dieselbe nur auf die Oberfläche eines jeden Korns von dem feingeriebenen krystallisirten Oxyd, und das Innere derselben wird gegen die Berührung geschützt. Gay-Lussac hat im Uebrigen gefunden, dass wenn man die beiden Quecksilberoxydsorten im Destillationsgefässe in ein und demselben Metallbade erhitzt,

*) L'Institut, Nro. 476, p. 41.

so beginnt ihre Reduction gleichzeitig und dieselbe hört ebenfalls gleichzeitig auf, wenn sich die Temperatur erniedrigt, so dass, wenn auch das eine längere Zeit zur Vollendung der Reduction bedarf, die Temperatur für die Zersetzung beider doch dieselbe ist.

Hierzu kann noch ein Grund der Ungleichheit hinzugefügt werden, auf den jene Chemiker ihre Aufmerksamkeit nicht gerichtet haben. Wir haben nämlich im Vorhergehenden gesehen, dass zwischen den Verbindungen des Phosphors mit Sauerstoff und mit Schwefel ein Unterschied existirt, je nachdem die Bildung derselben in niedrigerer oder in höherer Temperatur geschah, und wir wissen dass ein ganz ähnlicher Unterschied zwischen dem rothen und gelben Quecksilberjodid stattfindet. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass derselbe Unterschied auch zwischen dem gelben und rothen Quecksilberoxyd existirt.

Chlorige Säure.

Die chlorige Säure, welche in Verbindung mit Kali und Natron in den bleichenden Flüssigkeiten, die mit denselben erhalten werden, ehe die Bildung von chlorsaurem Alkali beginnt, schon so lange bekannt war, wiewohl die Existenz derselben fortwährend in Zweifel gezogen wurde, ist nun endlich von Millon *) in isolirter Gestalt dargestellt worden.

Die Bereitungsmethode ist eben so sinnreich ausgedacht, als einfach in der Ausführung. Man löst in einer Lösung der Chlorsäure in Wasser ein der Säure darin entsprechendes gleiches Ae-

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 363. L'Institut, Nr. 456. p. 330.

quivalentgewicht arseniger Säure auf. Aus $ClO^5 + AsO^3$ erhält man dann AsO^5 und ClO^3. Die Arseniksäure bleibt in der Lösung zurück und die chlorige Säure lässt sich in gelinder Wärme gasförmig austreiben.

Man hat jedoch nicht erst nöthig, die Chlorsäure zu bereiten, sondern man vermischt durch Zusammenreiben mit ein wenig Wasser 20 Theile feingeriebenes chlorsaures Kali mit 15 Th. ebenfalls fein geriebener arseniger Säure, und giesst auf dieses Gemenge 60 Theile reiner Salpetersäure von 1,327 specif. Gewicht, die vorher mit 20 Th. Wasser verdünnt worden ist. Die Salpetersäure löst die arsenige Säure und einen Theil von dem chlorsauren Salz auf, dessen Säure zu chloriger Säure reducirt wird, was fortschreitet, bis ihre Zersetzung vollendet ist. Man bringt das Gemenge in einen Glaskolben, der nahe bis an den Hals dadurch angefüllt wird, damit so wenig wie möglich Luft darin bleibt, verbindet die Oeffnung desselben mit einem Ableitungsrohr für das Gas, und erhitzt ihn im Wasserbade zwischen $+45^0$ und $+50^0$, und man hat mit grösster Vorsicht zu vermeiden, dass die Temperatur nicht $+50^0$ übersteigt, weil der Kolben einige wenige Grade darüber leicht in Folge einer Explosion zerschlagen werden kann. Die Gasentwickelung geht langsam vor sich, und das Gas kann wie das vorhergehende in einer trocknen Flasche aufgefangen werden, oder man leitet es bis zur Sättigung in Wasser.

Man kann es auch erhalten, wenn man 1 Theil Weinsäure, 4 Th. chlorsaures Kali, 6 Th. Salpetersäure und 8 Th. Wasser auf dieselbe Weise

behandelt, aber es ist dann mit Kohlensäuregas gemengt.

Das Gas der chlorigen Säure besitzt eine sehr tief grüngelbe Farbe. Sein Geruch unterscheidet sich unbedeutend von dem der unterchlorigen Säure, und es reizt sehr stark die Luftröhre und die Lungen. Es bleicht und zerstört die Farbe des löslichen Indigblau's, aber es hat, wie leicht aus seiner Bereitung erkannt wird, keine Wirkung auf die arsenige Säure, welche also nicht als eine chlorometrische Substanz angewandt werden kann, wo chlorige Säure als bleichendes Mittel mitwirkt. Es lässt sich zu einem rothen Liquidum condensiren, welches weniger tief gefärbt ist, wie die unterchlorige Säure, und es erfordert dazu eine niedrigere Temperatur wie diese. Bei + 57° wird es in Chlorgas und in Sauerstoffgas zersetzt mit schwacher Explosion (legère secousse). Wasser löst bei + 20° nur sein 6faches Volum auf, die Lösung hat eine tief goldgelbe Farbe, schmeckt kaustisch und macht in wenig Augenblicken einen gelben Fleck auf der Haut, wie salpetrige Säure. Mit einer geringeren Quantität chloriger Säure ist das Wasser grünlich, und sie färbt dasselbe so stark, dass schon eine einzige Gasblase derselben ein Liter Wasser deutlich färbt. Sonnenlicht wirkt sowohl auf das Gas als auch auf dessen Lösung in Wasser zersetzend. In Gestalt von trocknem Gas wirkt diese Säure nicht auf Metalle, selbst nicht auf Zink, und nur flüssiges Quecksilber absorbirt dasselbe ohne Rückstand. Dagegen werden Metalle durch ihre Lösung in Wasser oxydirt, und man erhält dadurch bald basische Chlorüre, bald

Gemenge von chlorsaurem Salz und Chlorür. Gold, Platin und Antimon werden nicht davon angegriffen. Sie vereinigt sich mit Metalloxyden und bildet damit verschiedene Verbindungsarten. Sie zeigt die Sonderbarkeit, dass sie, wenn man sie mit kaustischem Alkali oder mit einer alkalischen Erde mengt, nicht sogleich eine Verbindung mit diesen Basen eingeht, auch wenn man sie damit schüttelt. Darauf gehen mehrere, selbst bis über 20 Minuten hin; dann verschwindet die Farbe, und die Flüssigkeit enthält ein chlorigsaures Salz. Mit Natron und mit Baryt vereinigt sie sich auch zu zweifach chlorigsauren Salzen, deren Auflösung tief roth ist, aber sie können nicht krystallisirt dargestellt werden. Mehrere von den Chloriten vertragen nach einer gewissen Concentrirung keine weitere Verdunstung, ohne zersetzt zu werden. Die Salze der Baryterde, Strontianerde, des Bleioxyds und Silberoxyds krystallisiren. Alle Chlorite werden durch verdünnte Salpetersäure zersetzt und die chlorige Säure daraus ausgetrieben.

Millon hat sowohl das Gas der chlorigen Säure als auch das Silbersalz derselben analysirt und die Säure zusammengesetzt gefunden aus 1 Aequivalent Chlor und 3 Atomen Sauerstoff, oder so, wie ihre Zusammensetzung von Anfang an betrachtet gewesen ist. — Ihre Sättigungscapacität ist so, dass 1 Atom chlorige Säure 1 Atom Basis sättigt. Sie wird von sehr wenigen organischen Stoffen zersetzt.

Das sogenannte Chloroxyd, $\ddot{\text{Cl}}$, bringt, wenn es von kaustischem Kali aufgenommen wird, chlor-

saures und chlorigsaures Kali zu gleichen Atomgewichten hervor.

Bereitung der Ueberchlorsäure.

Nativelle *) hat folgende Vorschrift für die Bereitung der Ueberchlorsäure angegeben: Man vermischt 2 Theile concentrirter und reiner Schwefelsäure mit 500 Th. fein geriebenen und ebenfalls reinem überchlorsauren Kalis, und unterwirft das Gemenge in einer Retorte der Destillation bei ungefähr + 150°, wobei die Ueberchlorsäure, welche übergeht, in dem Retortenhalse krystallisirt. Man hat dabei jedoch immer einen Verlust zu befürchten in Folge der leichten Zersetzung der Ueberchlorsäure, wie dies schon Serullas gezeigt hat. Man thut daher am besten, dass man die Schwefelsäure vorher mit $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts Wasser verdünnt. Sobald man dann sieht, dass das Salz aufgelöst ist, und die Ueberchlorsäure sich zu entwickeln anfängt, so vermindert man die Hitze und erhält das Gemenge etwas über + 140°, welches der Siedepunkt der Ueberchlorsäure ist. Man setzt die Destillation langsam fort und lässt das Gemenge niemals sieden, weil sonst viel Schwefelsäure mitfolgt. Die Temperatur muss dann allmälig erhöht werden, und wenn die Masse in der Retorte farblos geworden ist, wird die Destillation unterbrochen, denn von da destillirt nur Schwefelsäure ab. Auf diese Weise erhält man aus 100 Theilen Salz 60 Theile Säure, deren specif. Gewicht = 1,445 ist. Sie ist mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure und ziemlich viel Schwefelsäure gemengt, und sie enthält Wasser. Die erstere scheidet man daraus durch eine con-

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 405.

centrirte Lösung von schwefelsaurem Silberoxyd ab, dann fällt man die Schwefelsäure durch kohlensauren Baryt aus, der in kleinen Portionen allmälig zugesetzt wird, so lange man sieht, dass sich noch schwefelsaurer Baryt bildet. Es kann nicht leicht vermieden werden, dass sich nicht am Ende ein wenig überchlorsaurer Baryt bildet, dessen Bildung man aber so viel wie möglich zu verhindern sucht. Darauf wird die Säure im Oelbade destillirt. Bis die Temperatur + 140° erreicht hat, geht nur Wasser über, und man erhält die Temperatur ein wenig unter diesem Punkte, so lange das Wasser fortfährt überzugehen, worauf die Vorlage gewechselt und die Säure in etwas erhöhter Temperatur überdestillirt wird, bis nur noch überchlorsaurer Baryt und überchlorsaures Silber rückständig sind. Auf diese Weise erhält man aus 100 Theilen Salz 30 Th. reiner Säure, deren specif. Gewicht = 1,72 bis 1,82 ist.

Bei diesen Destillationen kann keine Lutirung mit organischen Stoffen angewandt werden, weil sonst häufige schwache Verpuffungen auf Kosten des Gases der Säure entstehen. Das einzige, was angewandt werden könnte, wäre Asbest, aber am besten ist es, keine Lutirung anzuwenden, und statt dessen die Vorlage mit einem mit Eis gemengten Wasser zu umgeben.

Wittstein *) hat Versuche in derselben Beziehung angestellt. Er hat gefunden, dass zu dieser Destillation ein sehr grosser Ueberschuss an Schwefelsäure erforderlich ist, so dass mit weniger Schwefelsäure, als Nativelle angege-

*) Buchn. Repert. Z. R. XXVIII. Vrgl. auch Weppen in Annal. der Pharm. XXIX, p. 318.

ben hat, überchlorsaures Kali unzersetzt übrig bleibt. Er schlägt vor, die zuerst überdestillirte Säure mit Baryt zu sättigen und den Baryt daraus wieder genau mit Schwefelsäure abzuscheiden. Er versuchte mehrere Wege, um überchlorsauren Baryt durch doppelte Zersetzung von Barytsalzen mit überchlorsaurem Kali darzustellen, aber es glückte nicht. Es dürfte indessen bemerkt werden müssen, dass Nativelle's Methode, nach welcher man die rohe Säure bis zur Ausfällung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt versetzt und die freie Säure von dem Barytsalz abdestillirt, welches sich gebildet haben kann, weit rationeller ist.

Wasserstoff-Bichlorid.

Millon*) gibt an, dass er eine Verbindung des Wasserstoffs mit doppelt so viel Chlor, wie in der Salzsäure enthalten ist, entdeckt zu haben glaube. Wenn man in eine künstlich abgekühlte Salzsäure, die man z. B. in ein Gemenge von Eis und Kochsalz stellt, Bleisuperoxyd in kleinen Portionen nach einander einwirft, so fällt Chlorblei nieder, aber es entwickelt sich kein Chlor, sondern man erhält ein dunkelgelbes Liquidum, welches, wenn man es nachher der gewöhnlichen Lufttemperatur aussetzt, mehrere Tage fortfährt Chlor abzugeben. Dass diese Verbindung aus H€l^2 besteht, beweist er dadurch, dass wenn man sie mit Quecksilber behandelt, Quecksilberchlorür und Salzsäure enthalten wird. Dies soll auch mit Zink der Fall sein, wenn man es in geringer Menge zusetzt, so dass es ohne Gasentwickelung aufgelöst wird. Viel beweist dies nicht,

*) Journ. de Pharm. et de Chim. I, 301.

denn alles dieses würde auch der Fall sein mit einer einfachen Condensirung des Chlorgases in kalter flüssiger Salzsäure. Aber da es entsprechende Verbindungen von Jod und von Brom gibt, so ist es wohl wahrscheinlich, dass eine solche auch von Chlor existirt und auf diese Weise hervorgebracht wird. Die leichteste Methode sie hervorzubringen wäre dann wohl, dass man in starke und sehr abgekühlte Salzsäure Chlor einleitet oder Chlorhydrat darin auflöst, so lange dies noch geschieht, oder auch selbst ein Gemenge von 2 Volumen Salzsäuregas und 1 Vol. Chlorgas eine grössere Anzahl von Graden unter dem Gefrierpunkt abzukühlen, um zu sehen, ob dadurch etwas condensirt wird.

Brom und *Jod*. Wasserstoffsäuren derselben.

Rammelsberg *) gibt als beste Methode die Bromwasserstoffsäure darzustellen an, dass man Brom mit Wasser übergiesst und Wasserstoffsulfid einleitet, bis die Flüssigkeit nach letzterem riecht, worauf man den Ueberschuss davon durch gelinde Erwärmung austreibt, den gefällten Schwefel abfiltrirt, und die Säure von der Schwefelsäure abdestillirt, welche sich gleichzeitig bildet, und deren Quantität bei seinen Versuchen bis zu $11\frac{1}{2}$ Theil auf 100 Th. Bromwasserstoffsäure stieg.

Millon **) hat eine andere Methode angegeben, die eigentlich nur eine Verbesserung der gewöhnlichen Bereitungsmethode für die Jodwasserstoffsäure ist, aber welche sich für beide vortheilhaft anwenden lässt. Diese Methode besteht darin, dass man Jod und zerschnittenen Phosphor

---

*) Poggend. Ann. LV, 253.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. I, 299.

mit feuchtem Glaspulver mischt, wodurch Phosphorsäure und Jodwasserstoffsäure auf Kosten des Wassers gebildet werden. Millon wendet Bromkalium oder Jodkalium anstatt des Glaspulvers an, und er erhält dadurch so viel mehr von der Wasserstoffsäure, weil das angewandte Salz durch die Phosphorsäure zersetzt wird zu phosphorsaurem Kali. Dabei wirken 2 Atome Kaliumsalz, 5 Aequivalente von dem Salzbilder, 1 Aequivalent Phosphor und 7 Atome Wasser auf einander ein. Für die Bromwasserstoffsäure wendet Millon 15 Grammen Bromkalium mit wenig Wasser an, und setzt dazu 25 Grammen Brom und 2 Grammen Phosphor in kleinen Stücken. Nach einigen Augenblicken beginnt die Entwickelung der Bromwasserstoffsäure mit solcher Heftigkeit, dass es nöthig werden kann, den Kolben in kaltes Wasser einzutauchen, um das Uebersteigen der Masse zu verhindern. Wenn dann die Entwickelung des Gases anfängt abzunehmen, so wird sie durch gelinde Erwärmung unterstützt.

Die Bereitung der Jodwasserstoffsäure bedarf von Anfang an gelinder Erwärmung, und sie geht dann sehr gleichmässig von Statten.

Jod in Scheidewasser.

Lembert *) hat bemerkt, das dass Scheidewasser, seitdem man zur Bereitung desselben jetzt ziemlich allgemein den Chilisalpeter anwendet, mit einer kleinen Menge Jod verunreinigt erhalten wird, welches in dem natürlichen salpetersauren Natron als Jodnatrium enthalten ist. Man entdeckt dasselbe darin leicht, wenn man das Scheidewasser genau mit Alkali sättigt, die Flüs-

*) Journ. de Pharm. et de Chim. I, 297.

sigkeit mit Stärkelösung vermischt und nun Schwefelsäure tropfenweise zusetzt und gut umrührt, bis die Flüssigkeit blau oder violett wird. Es sieht aus, als wenn sich daraus das Jod nicht durch salpetersaures Silberoxyd ausfällen liesse, denn als Lembert das Scheidewasser mit diesem Salz fällte, die geklärte Säure von dem Chlorsilber abgoss, dieselbe mit einer gleichen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure vermischte, in der Absicht die Salpetersäure dann durch Destillation zu concentriren, und nachher die nach der Abdestillation zurückbleibende wasserhaltige Schwefelsäure durch fortgesetztes Kochen concentrirte, entwickelten sich am Ende violette Dämpfe von Jod.

Kohlenstoff. Kohlensulfid mit Chlor.

Wöhler *) und Kolbe haben den Einfluss des Chlorgases auf Kohlensulfid untersucht. Wird vollkommen trocknes Chlorgas zunächst durch ein Gefäss geleitet, welches trocknes Kohlensulfid enthält, und darauf mit dem darin abgedunsteten Kohlensulfid, welches zu diesem Zweck nicht erwärmt wird, durch ein glühendes und mit Porcellanstücken gefülltes Porcellanrohr, welches zur Aufnahme der daraus hervorkommenden Producte mit einer kleinen tubulirten und stark abgekühlten Vorlage verbunden ist, so theilt sich das Chlor zwischen dem Kohlenstoff und Schwefel, und man erhält in der Vorlage Kohlensuperchlorid und Chlorschwefel condensirt, ohne dass sich etwas anderes bildet.

Behandelt man dieses Product, dessen Masse bedeutend grösser ist, wie die des angewandten

*) Göttinger gelehrt. Anz. 1842. S. 1788.

Kohlensulfids, mit Wasser, so zersetzt sich allmälig der Chlorschwefel, und das Kohlensuperchlorid bleibt ausser gefällten Schwefel zurück. Aber eine bessere Scheidung derselben besteht darin, dass man das Gemenge mit einer Lösung von Kalihydrat oder mit Kalkmilch übergiesst, die man in kleinen Portionen nach einander zusetzt, so dass sich das Gemenge nicht erwärmen kann. Man lässt es damit einige Zeit stehen, schüttelt es häufig durch, und unterwirft es dann der Destillation, wodurch man das Kohlensuperchlorid rein und auf diese Weise leicht und in Menge erhält, so dass sie der von Regnault angegebenen Bereitungsmethode aus Formylsuperchlorid durch Chlor (Jahresb. 1841, S. 69). vorzuziehen ist.

Wird dagegen das Kohlensulfid längere Zeit einer Atmosphäre von trocknem Chlorgas ausgesetzt, gleichviel ob im Dunkeln oder im Lichte, so entsteht eine sehr langsame Veränderung, die zu ihrer Vollendung Wochen erfordert. Das Chlorgas wird dabei absorbirt, und man thut daher am besten, das Kohlensulfid gerade zu mit Salzsäure und Braunstein zu vermischen, das Gemenge mehrere Wochen lang stehen zu lassen, während man es häufig stark durchschüttelt und dann zuletzt zu destilliren.

Nach beendigter Veränderung hat sich die Hälfte des Kohlensulfids in Kohlensuperchlorid und in Chlorschwefel verwandelt, aber das erstere ist mit der anderen Hälfte des Kohlensulfids in chemische Verbindung getreten, und man erhält also ein Gemenge von dieser Verbindung mit Chlorschwefel, welche erstere von dem letz-

teren durch wiederholte Destillationen mit Wasser und ein wenig Kalkerdehydrat befreit wird.

Es ist dann ein gelbliches Liquidum von eigenthümlichem, die Augen stark reizendem Geruch. Sein specif. Gewicht = 1,46 und sein Siedepunkt + 70°. Es lässt sich nicht mit Wasser mischen, und verändert sich nicht durch Säuren, selbst nicht durch rauchende Salpetersäure. Durch Behandlung mit kaustischem Alkali wird es allmälig zersetzt, das Kohlensulfid wird dadurch auf die gewöhnliche Weise zerstört und das Kohlensuperchlorid bleibt zuletzt allein übrig. Trocknes Ammoniakgas wirkt darauf in einer Art, die Gegenstand zukünftiger Versuche werden soll.

Denselben Körper erhält man auch, wenn Dämpfe von Kohlensuperchlorid und Schwefelwasserstoffgas durch ein glühendes Porcellanrohr geleitet werden; aber welche Bereitungsmethode auch angewandt wird, so ist es äusserst schwierig, wenn nicht unmöglich, ihn völlig frei von Kohlensulfid, Chlorschwefel oder Kohlensuperchlorid darzustellen, da von diesen Körpern gewöhnlich ein wenig im freien Zustande darin eingemengt sein kann. Daher war es auch unmöglich, ein analytisches Resultat zu bekommen, welches völlig mit der theoretischen Zusammensetzung übereinstimmte. Die Analyse gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	10,72	2	10,449
Schwefel	32,16	2	27,981
Chlor	56,76	4	61,570.

Die Formel setzt $CS^2 + C Cl^2$ voraus, oder

eine Verbindung von 1 Atom Kohlensuperchlorid mit 1 Atom Kohlensulfid, ein *Kohlen-Sulfi-Chlorid.*

Cyan. Bildung desselben aus Kohle und Stickgas.

Zu den Beweisen für die Bildung des Cyans aus Kohle auf Kosten des Stickstoffgehalts der Luft, welche ich in den Jahresberichten 1842, S. 80, und 1843, S. 48 anführte, kommt noch ein anderer, indem nämlich Cyankalium mit Kohle gemengt im Gestell eines ausgeblasenen Hohofens zu Mägdesprung angetroffen worden ist. Es ist von Bromeis*) untersucht worden, welcher den Cyangehalt darin vollkommen constatirt hat.

Inzwischen hat die Ansicht von der unmittelbaren Bildung des Cyans aus Kohlenstoff und Stickstoff, welche aus den, in den eben angeführten Jahresberichten mitgetheilten Versuchen zu folgen scheint, eine nicht unbedeutende Modification erfahren. Schon im vorigen Jahresb. S. 84 wurden Langlois's Versuche angeführt, welche darlegen, dass Kohle und Ammoniak in höherer Temperatur das Cyan mit grösster Leichtigkeit hervorbringen.

Erdmann und Marchand**) haben Fownes's Versuche wiederholt und trocknes Stickgas über ein glühendes Gemenge von reiner Kohle und reinem kohlensauren Kali geleitet. Dieses Gemenge setzten sie einer so hohen Temperatur aus, dass Kaliumdämpfe anfingen sich zu sublimiren, aber ohne dass nachher deutliche Spuren von Cyan in dem Rückstande entdeckt werden konnten.

Wöhler hat mir privatim eine völlig damit

*) Poggend. Ann. LV, 89.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 413.

übereinstimmende Erfahrung mitgetheilt und hinzugefügt, dass wenn das Stickgas feucht angewendet oder wenn es über ein Gemenge von Kalihydrat und Kohle geleitet wird, man immer sehr bestimmt Cyankalium erhält, wonach es scheinen will, als wäre dazu die Dazwischenkunft von Wasser, zur Bildung von Ammoniak, erforderlich, und als werde alsdann auf Kosten dieses letzteren das Cyan gebildet.

Paracyan.

Ueber die Hervorbringung des Paracyans sind sehr wichtige Versuche von Harald Thaulow *) angestellt worden. Derselbe fand, dass sich Cyansilber, wenn man es in einer Retorte einer langsam gesteigerten Hitze aussetzt, dunkler färbt, schmilzt, schwärzt, ins Sieden geräth und dann von einem Feuer-Phänomen durchfahren wird, ganz so, wie es unter gleichen Umständen mit Berlinerblau, Cyaneisenammonium und Cyaneisenblei der Fall ist. Dabei findet eine äusserst heftige Gasentwickelung statt, die einen feinen bräunlichen Staub von der Masse selbst mitführt, der sich aber, wenn man ein langes Gasentwickelungsrohr anwendet, daraus niederschlägt, ehe das Gas aus demselben heraustritt, so dass dieses klar und farblos erhalten wird. In der Retorte bleibt ein hellgrauer poröser Körper zurück, der schon früher von Liebig und Redtenbacher beobachtet worden ist, von denen er für Kohlenstoffsilber gehalten würde, der aber *Paracyansilber* ist, wobei es aussieht, als werde das Feuer-Phänomen durch den Uebergang des Cyans in Para-

*) Ugeskrift for Medicin og Pharmac. förste Aargang, Nr. 32, p. 261.

cyan bedingt. Die Erfahrungen, welche Thaulow aus den Eigenschaften dieses Salzes im Allgemeinen gewonnen hat, werde ich bei den Salzen anführen, und ich will mich hier nur bei dem entwickelten Gas und dem Paracyan aufhalten.

Das *Gas* hat nach den von Thaulow damit angestellten Versuchen dieselbe Zusammensetzung und dasselbe specif. Gewicht wie Cyangas; aber es besitzt einen characteristisch verschiedenen Geruch und es äussert eine stark reizende Einwirkung auf die Schleimhäute in der Nase und Luftröhre, und nach Einathmung von Luft, die mit einer sehr geringen Menge davon gemengt ist, erfolgt Uebelkeit und Erbrechen *).

Bei — 4° lässt es sich ohne vergrösserten Druck zu einem farblosen Liquidum condensiren, welches in einer sich erhöhenden Temperatur seine Gasform wieder annimmt. Wasser löst das 4fache seines Volums von dem Gas bei + 15° auf, aber diese Lösung zersetzt sich bald, sie röthet dann Lackmuspapier und setzt Paracyan ab. Dagegen kann eine Lösung, die nur 1 Volum von dem Gas absorbirt enthält, lange Zeit unverändert aufbewahrt werden. In einer neutralen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gibt es einen weissgrauen Niederschlag. Von Kalilauge wird das Gas absorbirt, und eine verdünnte Lauge bekommt dadurch eine gelbe Farbe, eine concentrirte wird dagegen braun und setzt Paracyan ab. Sättigt man gelb gewordene verdünnte Kalilauge so genau wie möglich mit Salpetersäure, so bil-

*) Das so entwickelte Cyangas enthält Silber, vielleicht in Form von $Ag\,Cy^2$; beim Verbrennen setzt es einen Silberspiegel ab. Wr.

det sie, wenn man dann ein aufgelöstes Eisenoxyd-Oxydulsalz hinzufügt, kein Berlinerblau. Ist die Lösung des Eisensalzes concentrirt, und das freie Alkali der Lösung nicht völlig gesättigt worden, so erhält man einen schmutziggrünen Niederschlag, der in der Luft allerdings einen Stich ins Blaue bekommt, welcher aber keine Aehnlichkeit mit Berlinerblau hat. Die Niederschläge, welche in der gelben neutralisirten Kalilösung durch Bleioxydsalze und Silberoxydsalze gebildet werden, sind weiss, und bedeutend löslicher in Salpetersäure wie Cyansilber. Thaulow vermuthet in Folge dieser Verhältnisse, dass dieses Gas eine dritte isomerische Modification von CN sei. Wir kennen auch wirklich drei gleich zusammengesetzte, aber in den Eigenschaften sehr von einander abweichende Chloride von Cyan, so dass es sehr möglich wäre, dass deren Ungleichheit in der ungleichen isomerischen Modification des Cyans, welche in jedem derselben enthalten ist, ihren Grund hat.

Thaulow erhitzte Berlinerblau in einer Retorte und sammelte die gasförmigen Producte davon in einer Vorlage auf, wobei das Gas, welches sich nicht condensirte, vollständig von Kali aufgenommen wurde. In der Vorlage und in dem Retortenhalse bildeten sich braune Krystalle von einem Ammoniumsalz, welches mit Metallsalzen dieselben Reactionen hervorbrachte, wie das mit dem Gas von Cyansilber gesättigte Kali. In der Vorlage befand sich ausserdem eine braune Lösung von diesem Salz in Wasser. Dieses Ammoniumsalz roch nach Ammoniak, war aber in der Krystallform nicht dem Cyanammonium ähn-

lich, und es bedurfte zur Verflüchtigung eine viel höhere Temperatur wie dieses.

Das *Paracyan* wird erhalten, wenn man das Paracyansilber mit verdünnter Salpetersäure behandelt, in welcher sich das Silber auflöst mit Zurücklassung eines schwarzbraunen Pulvers, welches jedoch noch silberhaltig ist, und aus dem es so nicht möglich ist, alles Silber auszuziehen, ohne gleichzeitig das Paracyan zu zerstören. Wird der Rückstand gut ausgewaschen, getrocknet und mit einer Menge concentrirter Schwefelsäure übergossen, so löst er sich darin zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auf, aus der sich, wenn man sie in Wasser tropft, reines Paracyan niederschlägt, während das Silber in der Lösung zurückbleibt. Nach dem Trocknen ist es braun und pulverförmig. Es ist unlöslich in Wasser und in Alkohol, aber es löst sich kalt in concentrirter Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, so wie auch in kaustischem und kohlensaurem Alkali. Die Lösungen sind braun gefärbt.

Thaulow gibt an, dass der Rückstand von Berlinerblau und von Cyaneisenblei, nachdem sie erhitzt worden sind, bis das erwähnte Feuer-Phänomen stattgefunden hat, durch anfängliche Behandlung mit Salpetersäure und nachherige Auflösung in concentrirter Schwefelsäure eine braune Flüssigkeit liefert, aus der durch Wasser Paracyan niedergeschlagen wird.

Ich habe Cyaneisenblei und Cyaneisenkalium untersucht und die geglüheten Rückstände derselben nach der vorgeschriebenen Methode behandelt; aber als ich die Säure durch einen Trichter, in dessen Rohr Asbest eingebracht worden war,

filtrirte, ging eine wenig gefärbte Flüssigkeit durch, aus der durch Wasser kaum eine Spur von Paracyan gefällt wurde. In dem Trichter blieb Kohle zurück, welche, ausgewaschen und mit kalkhaltigem Kalihydrat geglüht, keine Spur von Ammoniak gab. Es ist also immer am sichersten, dass man Cyansilber zu dieser Bereitung anwendet. Das Silber bekommt man immer wieder.

Verwandlung des Paracyans in Kiesel.

Auch in Amerika sind Versuche angestellt worden, um Brown's vermeintliche Entdeckung der Verwandlung des Paracyans in Kiesel zu prüfen. Mitchell und Clark Hare *) haben in dieser Beziehung ausführliche Versuche angestellt, und diese haben ein vollkommen verneinendes Resultat gegeben. Bei einem Versuche, der lange Zeit in hoher Temperatur fortgesetzt wurde, verwandelte sich das Paracyan ganz und gar in Stickgas und in Kohlenoxydgas, und das Gefäss war, ungeachtet eines geringen Luftwechsels darin, ganz leer geworden.

Cyanwasserstoffsäure.

Ueber die Cyanwasserstoffsäure, insbesondere so wie sie zu pharmaceutischen und medicinischen Zwecken bereitet wird, sind mehrere Arbeiten mitgetheilt worden. Winckler **) hat vorgeschrieben, 120 Gr. reines und fein geriebenes Cyaneisenkalium in einer passenden tubulirten Retorte mit 240 Gr. von einer Lösung von Phosphorsäure von 1,25 specif. Gewicht und mit 480 Gr. 80procentigem Alkohol zu vermischen. Das Gemisch wird 24 Stunden lang in Ruhe gelassen und während der Zeit häufig umgeschüttelt.

---

*) Silliman's Amer. Journ. etc. XLII, 193.

**) Pharmac. Centr. Blatt. 1842, S. 331.

Dann wird eine tubulirte Vorlage angelegt, welche 120 Gr. von demselben Alkohol enthält, und dieselbe während der Destillation wohl abgekühlt. Von dem Tubulus geht ein enges Glasrohr in einen engen Glascylinder, welcher 30 Gr. von demselben Alkohol enthält. Die Destillation wird dann so lange fortgesetzt, als noch etwas Flüssiges übergeht, das Destillat mit dem Alkohol des Rohrs vermischt, die Vorlage mit Alkohol nachgespült und auch dieser dem Destillat hinzugefügt, so dass es im Ganzen 720 Gr. wiegt. Dasselbe enthält dann auf 100 Gr. 2,062 Gr. Blausäure, und wird bei wiederholten Bereitungen immer gleich erhalten. Das Destillat ist frei von Ameisensäure, aber es zersetzt sich sehr rasch, wenn man es nicht mit einer gewissen geringen Quantität Schwefelsäure vermischt.

Eine weit werthvollere Arbeit hierüber ist von Wackenroder*) ausgeführt worden. Derselbe hat gezeigt, dass die Anwendung von Phosphorsäure gerade dadurch, dass dieselbe eine ameisensäurefreie Blausäure hervorbringt, ein Präparat liefert, welches nicht aufbewahrt werden kann und deshalb werthlos ist, während dagegen die Blausäure, welche mit Schwefelsäure bereitet wird, eines, um mich seiner eignen Worte zu bedienen, der unveränderlichsten pharmaceutischen Praeparate ist, die man kennt. Diese Unveränderlichkeit schreibt er der Ameisensäure zu, deren Quantität doch so geringe ist, dass sie in diesem Falle kaum in Betracht gezogen zu werden verdient. Seine Bereitungsmethode dieser

*) Pharmac. Centr. Blatt. 1842, S. 418 und 482.

Säure ist folgende: Man wählt eine Retorte von Glas, die 11 bis 12 Unzen Wasser fasst, bringt in dieselbe 10 Grammen reines Cyaneisenkalium und 12 Grammen concentrirter, salpetersäurefreier Schwefelsäure, die vorher mit 20 Grammen Wassers verdünnt worden ist, und stellt die Retorte so tief in ein Sandbad, dass der Sand die ganze Kugel bedeckt. Der Retortenhals wird schräg aufwärts gerichtet, um zu verhindern, dass sich das, was durch Sprützen hinaufgeworfen wird, mit dem Destillat vermischen kann. Die Oeffnung des Halses ist mit einem guten Kork verschlossen, durch welchen ein längeres Glasrohr geht, welches gleich vor dem Kork so gebogen ist, dass es eine nach unten gehende Richtung nimmt. Das andere Ende dieses Rohrs wird durch einen Kork in den Hals einer tubulirten Vorlage geführt, deren Tubulus nach unten gerichtet ist und ebenfalls mit einem Kork versehen wird, in welchem ein gerade niedersteigendes offenes Glasrohr angebracht ist, welches in eine untergesetzte Flasche reicht, die das Wasser enthält, von dem die Cyanwasserstoffsäure aufgenommen werden soll.

Der Zweck dieser Vorrichtung besteht darin, dass wenn sich die Dämpfe, wie es häufig stattfindet, während der Destillation condensiren können und in Folge davon eine Absorption entsteht, die Flüssigkeit in die Vorlage eingesogen wird, ohne in die Retorte zu gelangen. Alles dieses würde auch wohl erreicht werden können, wenn man ein Sicherheitsrohr anwendet, aber dasselbe führt Luft hinein, auf deren Kosten die Cyanwasserstoffsäure zerstört wird. Durch jene Vorrichtung wird das Eindringen der Luft vermie-

den, und wenn die Destillation wieder vor sich geht, so fliesst die Flüssigkeit aus der Vorlage wieder in die Flasche.

Die Flasche, welche zur Aufnahme des Gases dienen soll, muss hoch und schmal sein. Man wiegt in dieselbe 88 Grammen Wasser, und bemerkt auf zwei entgegengesetzten Seiten durch einen Feil- oder Diamantstrich den Standpunkt der Wasserfläche. Dann wird ein Theil von dem Wasser wieder ausgegossen, so dass nur 76 Grammen darin zurückbleiben. Hierauf wird die Flüssigkeit unter das von dem Tubulus der Vorlage herabsteigende Rohr gesetzt, so dass das Rohr bis fast auf den Boden des Wassers reicht. So bald sich dann der Inhalt der Flasche durch das Ueberdestillirte bis zu dem Zeichen für 88 Grammen vermehrt hat, ist die Destillation beendigt. Man hat dann ein Liquidum, welches in 100 Theilen 2 Th. Blausäure enthält, und welches aus reinen Materialien jedes Mal gleich erhalten wird. Die Anwendung von Alkohol an der Stelle eines Theils vom Wasser kann geschehen, aber sie ist unnöthig.

Die Sandkapelle ist von dünnem Eisenblech und ruht auf einem kleinen cylindrischen Ofen von Eisenblech, in welchem die Erhitzung mittelst einer Oellampe mit drei Dochten geschieht, von denen im Anfange nur zwei angezündet werden. Die Destillation dauert 2 bis 2½ Stunde. Von 10 Grammen reinen Cyaneisenkaliums bekommt man auf diese Weise nach einer Mittelzahl von 5 Versuchen = 1,758 Gr. wasserfreier Cyanwasserstoffsäure in 88 Gr. Wasser aufgelöst.

Dies ist jedoch nicht alles, was das Salz nach

der Berechnung geben müsste, wenn es ganz und gar zersetzt würde. Der Rückstand von dieser Destillation ist eine geruchlose, breiförmige Masse, die eine weissgelbe Farbe hat und an der Luft oberflächlich blau wird. Sie enthält saures schwefelsaures Kali, welches in der Flüssigkeit gelöst ist, die ausserdem eine geringe Menge schwefelsaures Eisenoxydul enthält. Uebergiesst man sie mit ausgekochtem Wasser, so löst sich das saure Salz auf, und das Ungelöste kann auf einem Filtrum gesammelt und ausgewaschen werden. Das Wasser opalisirt dabei schwach, gibt eine geringe Spur von Schwefelsäure zu erkennen und färbt Eisenchlorid violett ohne dasselbe zu fällen.

Das Ungelöste besteht nach Wackenroder's Versuchen aus einer bestimmten Verbindung von 2 Atomen Cyankalium, 3 Atomen Eisencyanür und einer noch nicht bestimmten Atomen-Anzahl von schwefelsaurem Kali. Diese Verbindung ist merkwürdig genug, um Gegenstand einer vollständigen Analyse und eines genaueren Studiums ihrer Eigenschaften zu werden. Es ist möglich, dass sich das darin enthaltene Cyan in einer andern isomerischen Modification, wie in dem gewöhnlichen Cyaneisenkalium, befindet.

Die auf diese Weise erhaltene Cyanwasserstoffsäure muss, ungeachtet der Zuverlässigkeit der Methode, von dem Apotheker auf den Gehalt an Blausäure, welchen man darin erwartet, geprüft werden, was am besten geschieht, wenn man eine kleine Probe davon abwiegt und dann nach gewöhnlichen Vorschriften mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt.

Der Gehalt an Ameisensäure wurc Sättigung der Säure mit Quecksilbero Wägung des reducirten Quecksilbers b er stieg nicht höher als ein Tausendtl Gewicht der Flüssigkeit. Dagegen ent eine geringe Spur Schwefelsäure, die unbedeutend ist, um in Betracht gezog den zu müssen, indem die Flüssigkeit durcl barium nur schwach opalisirt. Wenn mi muthet, dass eine medicinische Blausäure Salzsäure verunreinigt sei, so wird diese besten dadurch entdeckt, dass man reinen in einer Probé davon auflöst und die Lösu zur Verflüchtigung der Blausäure verdunstet auf dieselbe, wenn keine Salzsäure vorh war, durch saures salpetersaures Silberoxyd getrübt wird, während im entgegengesetzten Chlorsilber niederfällt.

Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure.

Völlkel*) hat die Veränderungen der Sc felcyanwasserstoffsäure studirt, durch welch von Wöhler entdeckte Säure, die man U schwefelcyanwasserstoffsäure zu nennen pflegt, besten gebildet wird. Dies geschieht, wenn Schwefelcyankalium in sehr wenig Wasser l die Lösung in einer Flasche mit der 6 bis chen Volummenge starker Salzsäure mischt dann verschlossen 24 Stunden lang stehen lä Es bildet sich sogleich ein weisses Magma Chlorkalium, welches in der sehr sauren Flüss keit schwerlöslich ist. Diese färbt sich allmä gelb, und nach einer Stunde wird der Stöpsel g öffnet und lose wieder eingesetzt, um einem n

*) Ann. d. Ch. u. Ph. XLIII, 74.

Blausäuregas gemengten Kohlensäuregas Ausgang zu gestatten. Die Masse fällt zu einem Brei von feinen gelben Nadeln zusammen; die Flüssigkeit wird zuletzt abgegossen und das Ungelöste durch Waschen auf einem Filtrum von Chlorkalium befreit, worauf die Säure rein übrig bleibt.

Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber von siedendem wird sie aufgelöst, wiewohl in nicht grosser Menge, und aus der Lösung schiesst sie beim Erkalten in prächtig gelben Nadeln an. Sie löst sich in Alkohol und Aether etwas mehr, als in siedendem Wasser. Die Lösung in Wasser reagirt sauer und gibt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag, so wie auch mit salpetersaurem Silberoxyd, aber derselbe schwärzt sich sogleich. Mit Quecksilberchlorid bildet sie einen weissgelben, mit schwefelsaurem Kupferoxyd und mit Zinnchlorür einen gelben, und mit Platinchlorid einen braungelben Niederschlag. Andere Metallsalze werden nicht dadurch gefällt.

Nach der Analyse, deren Resultat vollkommen mit dem der von Woskresensky angestellten Analyse übereinstimmt, besteht sie aus $C^2N^2S^3 + \overline{H}$, und in ihren Salzen wird das $\overline{H}$ gegen Metalle ausgewechselt.

Er hat so wohl ein neutrales als auch ein basisches Bleisalz derselben analysirt. Das letztere wird erhalten, wenn man eine Lösung der Säure in siedendem Wasser durch basisches essigsaures Bleioxyd fällt. Im Ansehen sind beide einander ähnlich. Das erstere ist $= Pb + C^2N^2S^3$, und das letztere $= 2(Pb + C^2N^2S^3) + \dot{P}b$.

Völckel hat die durch Zersetzung der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit Salzsäure entstehenden

Nebenproducte genau studirt. Schon
zeigte, dass sie dadurch entsteht, dass v
men $C^2N^2S^2H$ ein Atom Cyanwasserstoffsä
gehe, mit Zurücklassung der gelben Säu
der Behandlung mit Salzsäure wird dies
säure in Ameisensäure und in Ammoniak
Aber dabei zersetzt sich auch ein Theil de
Säure durch die Einwirkung der Salzsäure
diese durch Wärme unterstützt wird, und d
entstehen Kohlensäure, Kohlensulfid un
moniak.

Salpetersäure bildet mit der gelben Säur
lensäure, Schwefelsäure und Ammoniak. S
felsäure löst sie in der Kälte auf und durch
ser wird sie daraus wieder niedergeschlagen,
in der Wärme wird sie dadurch zersetzt,
sich schweflige Säure entwickelt. Trocknes C
gas wirkt nicht darauf bei gewöhnlicher Te
ratur, aber beim Erhitzen wird sie dadurch
stört, indem sich das Chlor mit den Grund
fen derselben vereinigt.

Mit kaustischen Alkalien, selbst mit kaustisc
Ammoniak zeigt sie das sonderbare Verhalt
dass sich, wenn sie sich darin auflöst, Schwe
abscheidet. Die Flüssigkeit enthält aber d
keine Schwefelcyanverbindung, und Säuren fäll
daraus Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure. Lä
man die Lösung des Ammoniumsalzes verdunste
auch in gewöhnlicher Lufttemperatur, so ge
Ammoniak weg, es fällt Ueberschwefelcyanwas
serstoffsäure nieder, und in dem Liquidum bleib
Schwefelcyanammonium zurück.

Diese Zersetzung findet nicht statt, wenn die

Säure einer Atmosphäre von trocknem Ammoniakgas ausgesetzt wird. Dann bildet sich Ueberschwefelcyanammonium, welches sich in kaltem Wasser auflöst, ohne zersetzt zu werden. Erwärmt man aber diese Lösung, so fällt Schwefel nieder, es wird Ammoniak frei, und es bleibt die vorhin erwähnte Lösung übrig. Die Quantität des niederfallenden Schwefels entspricht dem Verhältniss, dass von 2 Atomen $C^2N^2S^3$ ein Atom Schwefel abgeschieden wird, und $2C^2N^2 + 5S$ übrig bleibt, verbunden mit Ammoniak, und was nachher bei der Verdunstung, bei welcher Ammoniak weggeht, zersetzt wird in 1 Atom Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure, die niederfällt, und in ein Atom Schwefelcyanammonium, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Schwefelcyan.

Ich führte im Jahresb. 1842, S. 81, Parnell's Versuche an, welche darlegen, dass der Körper, welchen wir allgemein Schwefelcyan nennen, nicht die Zusammensetzung besitzt, welche diese Benennung rechtfertigen könnte. Auch diesen Körper hat Völckel untersucht und Parnell's Angaben bestätigt. Wird in eine concentrirte Lösung von Schwefelcyankalium Chlorgas eingeleitet, so fällt das sogenannte Schwefelcyan nieder. Man erklärte dieses Verhalten so, dass sich das Chlor mit dem Kalium vereinige und das Schwefelcyan abscheide. Aber es wurde niemals untersucht, ob diess in der That der Verlauf ist. Völckel hat gezeigt, dass dabei, ausser Chlorkalium, sowohl cyansaures als auch schwefelsaures Kali gebildet werden. Der gelbe Körper besteht nach Völckel's Analyse aus:

	Gefunden.		Atome.	Berechn.
Kohlenstoff	19,85	20,11	8	19,92
Wasserstoff	0,95	1,22	4	0,81
Stickstoff	23,16	23,46	8	23,22
Schwefel	53,12	52,24	8	52,77
Sauerstoff	2,92	2,97	1	3,28

Völckel's relative Atomzahlen wei
denen von Parnell ab, aber die proce
Zahlen stimmen ganz überein. Es ist nic
lich, über die rationelle Zusammensetzun
Körpers irgend eine Vermuthung aufzustell
vereinigt sich mit Alkalien, aber unter
nungen, welche anzudeuten scheinen, dass
Gemenge von wenigstens zwei verschieden
fen ist. Giesst man kaltes kaustisches K
auf, so färbt er sich roth, aber das Alk
wenig davon auf. Giesst man die alkalisch
sigkeit wieder davon ab, und behandelt m
dann mit Alkohol, so löst sich darin me
die Hälfte davon auf. Das, was der Alkoh
gelöst zurücklässt, ist hellgelb. Wird da
mit concentrirtem kaustischen Kali gerieben
das Gemenge dann mit viel Wasser verdünn
löst es sich vollkommen auf, so wie auch
man es mit einer Lauge von Kali kocht. Die
sung ist intensiv roth. Säuren fällen es un
ändert wieder aus. Kocht man die Lösung l
Zeit, so wird sie heller und zuletzt blassg
Säuren fällen darauf unter Entwickelung von Sch
felwasserstoffgas einen hellgelben Körper aus,
die Flüssigkeit enthält dann freie Schwefelcy
wasserstoffsäure. Mit Kalium vereinigt er s
beim Erhitzen mit Feuererscheinung und mit E
wickelung von einer brennbaren Gasart. Die V

bindung ist ein Gemenge von Schwefelkalium, Cyankalium und Schwefelcyankalium. Man sieht, dass die Metamorphosen dieses Körpers genauer studirt zu werden verdienen; vielleicht kommt man dann seiner rationellen Zusammensetzung auf die Spur. Will man sich eine Vermuthung nach Völckel's Atomzahlen erlauben, so würde er bestehend angenommen werden können aus:

1 Atom Cyansäure	=	$2C + 2N + O$
1 At. Schwefelcyan	=	$2C + 2N + 2S$
2 At. Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure . . .	=	$4C + 4H + 4N + 6S$
	=	$8C + 4H + 8N + 8S + O.$

Leitet man Chlorgas in eine Lösung von Schwefelcyankalium in wenig Wasser, so erhitzt sich das Gemenge zuletzt bis zum Sieden; dabei entwickeln sich Cyangas und Schwefelcyanwasserstoffsäure, und es schlägt sich ein gelber Körper nieder, der 1 Atom Schwefel mehr, als der vorhergehende, oder 9 Atome enthält. Derselbe Körper wird auch erhalten, wenn man Schwefelcyankalium in der Wärme mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Wird Schwefelcyankalium in feuchtem Chlorgas erhitzt, so bekommt man eine kleine Portion von demselben Körper sublimirt. Chlorgas verwandelt in gewöhnlicher Lufttemperatur das neunte Schwefelatom in Chlorschwefel und lässt die vorhergehende Verbindung übrig.

Bor. Fluorborsäure.

Bekanntlich wird Fluorborgas von Wasser absorbirt, unter Abscheidung einer Portion Borsäure und unter Bildung einer Verbindung von 1 Atom Fluorwasserstoffsäure mit 1 Atom Borsu-

superfluorid, in welcher der **Wasserst** Metalle ausgewechselt werden kann. D bindung ist es, welche ich **Borfluorwa** säure genannt habe. Aber auf einer Seite bekommt man durch Sättigung des mit gasförmigem Borsuperfluorid ohne Fre von Borsäure eine concentrirte Säure, Aeusseren der concentrirten Schwefelsäu lich und von **Thénard** und **Gay-Lussac** borsäure genannt worden ist, und welch falls eigenthümliche Salze mit Basen bildet. cher Unterschied existirt zwischen diesen Säuren? Diese Frage habe ich durch Ve zu erforschen gesucht *). Da diese flüssige erhalten wird, wenn man krystallirte Bo in kleinen Portionen nach einander in conc ter Fluorwasserstoffsäure auflöst, so war es natürlich zu vermuthen, dass sie eine chem Verbindung von wasserhaltiger Borsäure mit F wasserstoffsäure sein werde. Ist aber dies Fall, so würden die Salze dieser Säure au ner Verbindung von einem borsauren Salz einem Fluorür bestehen, und sie müssten d durch unmittelbare Vereinigung von zwei solc Salzen in dem Verhältnisse erhalten werden k nen, dass 1 Atom Borsäure in dem borsau Salze 3 Atomen Fluorür entspricht. Dies fin auch wirklich statt. Ein Atomgewicht neutral borsauren Natrons und 3 Atomgewichte Fluorn trium wurden zusammen in siedendem Wass aufgelöst und die Lösung der Verdunstung übe lassen. Sie lieferte dabei von Anfang bis zu End

*) K. Vet. Akad. Handl. 1842, p. 27.

Krystalle ein und desselben Salzes, welches aus $\dot{Na}\ddot{B} + 3NaFl + 8\dot{H}$ bestand. Auf dieselbe Weise wurde aus Borax mit 6 Atomgewichten Fluornatrium ein Salz erhalten, welches dem ersteren in der Krystallform ähnlich war, und welches aus $\dot{Na}\ddot{B}^2 + 6NaFl + 22\dot{H}$ zusammengesetz war. Dieses letztere Salz kann auch als aus $(\dot{Na}\ddot{B} + NaFl) + (\dot{H}\ddot{B} + 3NaFl) + 21\dot{H}$ zusammengesetzt betrachtet werden. In diesem Falle müsste auch das in dem letzten Gliede vorausgesetzte Salz existiren. Ich löste daher 1 Atomgewicht krystallisirte Borsäure und 3 Atome Fluornatrium in siedendem Wasser auf und erhielt aus der Lösung ein Salz, welches von Anfang bis zu Ende von gleicher Beschaffenheit daraus anschoss. Die beiden ersten Salze fatiscirten in warmer Luft, das letzte dagegen nicht. Wenn die fatiscirenden Salze geschmolzen und dann langsam erkalten gelassen wurden, so krystallisirte Fluornatrium aus dem länger fliessenden Borat aus. Durch Lösung in kaltem Wasser wurde das letztere von den schwerer löslichen Fluornatrium-Krystallen ausgezogen, wurden sie aber mit Wasser gekocht, bis sie sich gelöst hatten, so wurde das Doppelsalz wieder erhalten.

Ich bereitete eine wasserhaltige Fluorborsäure mit einem geringen Ueberschuss an Fluorwasserstoffsäure, concentrirte sie anfangs durch Abdunstung und nachher durch ein eine halbe Stunde lang fortgesetztes Sieden in einem bedeckten Platintiegel, und liess sie dann über concentrirter Schwefelsäure erkalten. Sie hatte bei $+18^{\circ}$ ein specif. Gewicht von 1,5842. Durch Sättigung

mit im Ueberschuss zugesetztem Bleiox[illegible]
nen und Glühen verlor sie eine Quantit[illegible]
welche der Formel $\ddot{B} + 3HFl + 2\dot{H}$ [illegible]
Es ist wahrscheinlich, dass die von J. [illegible]
schriebene Säure, welche erhalten wi[illegible]
man Wasser mit Borsuperfluoridgas [illegible]
und den Ueberschuss durch Kochen wi[illegible]
treibt, nur 1 Atom Wasser enthält.

Cyanartige Verbindungen des Bors und des Kiesels mit Stickstoff.

Balmain *) hat einige recht interess[illegible]
suche beschrieben, aus denen zu folgen [illegible]
dass Bor und Kiesel mit Stickstoff Verbi[illegible]
hervorbringen können, welche die Sa[illegible]
Natur des Cyans haben. Wenn 7 G[illegible]
theile wasserfreier Borsäure und 20 [illegible]
Cyankalium, in Gestalt von feinem Pul[illegible]
mengt, in einem wohl bedeckten Tiegel, [illegible]
jedoch Gas einen Austritt haben kann, der
glühhitze ausgesetzt werden, so bleibt ei[illegible]
dem Erkalten weisse, poröse Masse zurüc[illegible]
der man einen Theil durch die Gasentwi[illegible]
unter den Deckel und an die Seiten des [illegible]
geworfen findet. Die Proportionen in [illegible]
Gemenge sind so beschaffen, dass der K[illegible]
stoff in dem Cyankalium gerade hinreicht, [illegible]
Borsäure zu reduciren und mit deren Sau[illegible]
Kohlenoxydgas zu bilden. Die Masse wird
herausgenommen, mit Wasser gut ausgewa[illegible]
und getrocknet. In diesem Zustande ist sie
weisse, poröse, leichte Masse, die sich [illegible]
Schwierigkeit leicht zu Pulver zerdrücken [illegible]
Sie ist unschmelzbar, unlöslich in kaltem [illegible]
siedendem Wasser, in kalter kaustischer Kalila[illegible]

*) Phil. Mag. XXI, 270.

Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser. In der Reductionsflamme vor dem Löthrohr verändert sie sich nicht und färbt auch die Flamme nicht, aber in der Oxydationsflamme ertheilt sie derselben eine stark grüne Farbe und schmilzt allmälig zu einer klaren Perle, die beim Erkalten klar bleibt. Mit chlorsaurem Kali detonirt sie mit grün gefärbtem Feuer, so wie auch mit Salpeter. Kalium und Natrium wirken, wenn man sie damit erhitzt, nicht darauf. Chlor wirkt auch nicht darauf, selbst nicht beim dunklen Rothglühen. Jod, Schwefel und Quecksilberchlorid können davon absublimirt werden. Sie verändert sich nicht durch starkes Glühen in Wasserstoffgas. Aber schon vor der Glühhitze wird sie durch Wassergas zersetzt, und während sich Ammoniak entwickelt, bleiben Kali und Borsäure zurück. Mit allen Körpern, die in höherer Temperatur Wasser zurückhalten, z. B. Kalihydrat, wasserhaltige Phosphorsäure, Kalkhydrat, bringt sie Borsäure, Kali und Ammoniak hervor.

Balmain betrachtet sie, in Bezug auf die zu ihrer Bereitung angewandten Quantitäten von Borsäure und Cyankalium, als aus $3K + B^2N^5$ zusammengesetzt. Aber da bei den angewandten Proportionen gewöhnlich Cyankalium übrig bleibt, welches ausgewaschen werden muss, so kann sich der Kohlenstoff in Kohlensäure oder eine Portion von dem Kalium in Kali verwandelt haben, und natürlicher ist es zu vermuthen, dass die Verbindung $K + BN$ sei.

Balmain erwähnt ziemlich undeutlich eines Körpers, der erhalten werden soll, wenn man den vorhergehenden mit Kali schmilzt, die Masse

in Wasser auflöst, mit Salzsäure übersätti
lange Zeit kocht, wodurch er in Gestalt
weissen, faserigen Substanz niederfällt.

Ein Theil wasserfreier Borsäure und 2
Cyanzink geben durch starkes Glühen auf di
Weise, aber leichter, eine weisse Verbi
von Zink mit Stickstoffbor, welche eben s
angreifbar ist, wie die Kaliumverbindung.

Wird dieser Körper mit den Chloriden
Blei und von Silber gemengt und streng ge
so verflüchtigt sich Chlorzink, und es bleibe
entsprechenden Verbindungen von Blei und
Silber zurück.

Aus Quecksilbercyanid und Borsäure w
durch Erhitzen in einer Retorte viel Cyanga
halten, aber auch ein weisses Sublimat, wel
sich in Wasser und in Alkohol löste, und
dem vermuthet wird, dass es aus Quecksilber
Stickstoffbor bestehe.

Ein Gemenge von 6 Theilen Kieselsäure
13 Th. Cyankalium gab, wenn es auf dies
Weise erhitzt wurde, eine spröde, poröse, g
artige Masse, die, nachdem sie gut ausgewasc
worden war, durch Zusammenschmelzen mit
lihydrat Ammoniak lieferte.

Die Luft. Untersuchung derselben in geschlossenen Räumen.

Leblanc *) hat unter Dumas's Leitung U
tersuchungen über die Luft aus verschieden
theils geschlossenen und theils sehr zahlreich
Menschen gefüllten Räumen angestellt, und
Resultate von nicht weniger als 20 Analysen d
Luft von verschiedenen Orten mitgetheilt. I
muss in Rücksicht auf die Einzelheiten auf d

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 223.

Abhandlung verweisen und nur das Folgende daraus im Allgemeinen anführen: Im Gewächshause des Jardin des Plantes war die Luft frei von Kohlensäuregas oder enthielt nur eine Spur davon, und der Gehalt an Sauerstoffgas stieg bis auf 23 Procent. Im Uebrigen zeigte es sich, dass der Kohlensäuregehalt der Luft aus Räumen, in welchen sich viele Menschen aufhielten, um 4 Zehntausendtheile von seiner gewöhnlichen Quantität vergrössert war, in ungleichen Verhältnissen, aber selten so, dass er 1 Procent entsprach, und dass dadurch der Sauerstoffgasgehalt gewöhnlich in demselben Verhältnisse vermindert gefunden wurde.

Durch Versuche mit einer mit reinem Kohlensäuregas gemengten Luft ergab es sich, dass ein Hund, wiewohl unter Uebelbefinden einen Gehalt von 30 Procent Kohlensäuregas vom Volum der Luft vertragen konnte, ohne davon getödtet zu werden. Auch Menschen können eine Einmengung von 6 Procent Kohlensäuregas, wenn dieses rein ist, vertragen; ist dasselbe aber mit Kohlendunst entstanden, so tödtet die Luft, auch wenn der Kohlensäuregehalt viel geringer ist. Dies schreibt Leblanc der Gegenwart von Kohlenoxydgas zu, welches, selbst wenn der Gehalt daran nur $\frac{1}{2}$ Procent vom Volum der Luft beträgt, die Symptome vom Kohlendunst bewirken soll. Dies ist jedoch ein Irrthum. Welcher der flüchtige Körper ist, der in dem sogenannten Kohlendunst tödlich wirkt, ist allerdings nicht bekannt, aber es ist ein Körper, der Geruch besitzt, welchen Kohlenoxydgas nicht hat, und er ist ein Product der trocknen Destillation von unvollkom-

men ausgebrannten Theilen des Holzes. nicht wahrscheinlich, dass in den Länd im Winter grosse Haufen von glühendem ten Holz in Kachelofen eingeschlossen um allmählig auszubrennen, und wo die davon in die Zimmer treten, nicht auch ei tion Kohlenoxydgas gebildet werden sollte, u noch ist man niemals dem Kohlendunst aus wenn man beim Verschliessen der Klappe d sicht beobachtet, die Nase über den auf den Luftstrom zu halten, ehe man die Of schliesst, und, wenn derselbe nicht geruch die Klappe wieder zu öffnen, und diese nic vorzuschieben, als bis der aufsteigende Lu geruchlos ist, worauf dann auch die Ofe verschlossen wird.

Nach Zeitungsnachrichten hat einer vo mas's Schülern, Levy, in Dänemark Ver über die Zusammensetzung der Luft angestell gefunden, dass die Luft, wenn sie über der und besonders nahe über dem Wasserspiegel gesammelt wird, reicher an Sauerstoffgas ist, höher hinauf oder über der Erde. Angaben solcher Beschaffenheit müssen durch Personen anerkannter Geschicklichkeit bestätigt werden, sie als ein Fortschritt unserer Kenntnisse au nommen werden können.

Hohofengas. Ueber die Zusammensetzung der Gase, wel sich in Hohöfen bilden, die mit verschiede Brennmaterialien gespeist werden, so wie a über deren Anwendbarkeit sind vortreffliche U tersuchungen von Ebelmen *) ausgeführt w

*) Annal. des Mines, XX, 350.

den, in Betreff welcher ich jedoch auf die Abhandlung verweisen muss, da der allgemeine Vorgang bei der Bildung dieser Gase bereits schon durch die Versuche von Bunsen (Jahresb. 1840, S. 72) ausgemittelt worden ist. Ebelmen's Arbeit enthält mehrere wichtige Umstände für die Lehre von den Hohöfen.

Metalle. Fällungen von Legierungen auf hydroelektrischem Wege.

Ruolz *) hat gezeigt, dass man, bei Anwendung der hydroelektrischen Reduction zur Ueberziehung eines Metalles mit einem anderen, eine Legierung von zweien niederschlagen kann, wenn die Flüssigkeit zwei Metalle aufgelöst enthält. Aber dazu ist erforderlich, dass sie sich in einem gewissen relativen Verhältnisse aufgelöst befinden, welches nicht von den Proportionen in der Legierung abhängt, sondern von der ungleichen Leichtigkeit, mit welcher jedes Metall reducirt wird, so dass das weniger leicht reducirbare Metall in einem danach ermässigten viel grösseren Verhältnisse, als das leichter reducirbare, in der Lösung vorhanden sein muss. Wenn man in 5000 Theilen Wasser so viel Cyankalium auflöst, dass die Flüssigkeit bei $+25^{0}$ nach Beaume's Salzwage 5^{0}(1,0256 specif. Gewicht) hat, die Lösung bis zu $+60^{0}$ erhitzt und dann darin 30 Th. trocknes Cyankupfer und 10 Th. Zinnoxyd auflöst, wobei sich wenig metallisches Zinn pulverförmig abscheidet, so besitzt diese Lösung die Eigenschaft, eingetauchte Eisenstücke, die mit einer elektrischen Säule von constanter Wirkung in gehörige Verbindung gebracht worden sind, mit Bronce (Kanonenmetall) zu

*) L'Institut, Nro. 450, p. 279.

überziehen. Ruolz glaubt, dass dies be
waaren, die dem Rosten ausgesetzt sind,
haft angewandt werden könnte.

Höhere unbekannte Oxyde verschiedener Metalle.

Playfair *) hat Resultate von Versuch
getheilt, die er über höhere Oxydatio
der Metalle angestellt hat, und glaubt
von Kupfer, Eisen und Zink entdeckt zu
Ueber die Bereitungsweise derselben ist b
nichts angegeben worden. Die von Th
beschriebenen Superoxyde betrachtet er al
bindungen von gewöhnlichen Oxyden mit W
stoffsuperoxyd. Wenn seine Abhandlung
erschienen sein wird, werden wir darauf z
kommen.

Früher unbekannte Metallsäuren.

Auf ähnliche Weise hat Fremy **) ange
dass er Metallsäuren von Eisen, Zinn, K
Zink, Blei und Aluminium hervorgebracht
aber mit Ausnahme der Eisensäure und viel
auch der Kupfersäure, sind die übrigen 1
anderes, als bekannte Oxyde, verbunden mit
stärkeren Salzbasen, von denen er früher u
kannte Verbindungen entdeckt und genauer
dirt hat. Die Bereitungsmethode derselben
steht im Allgemeinen darin, dass man
Oxyd oder dessen Hydrat mit einer concen
ten Lösung von kaustischem Kali übergiesst
Chlorgas einleitet, wodurch chlorigsaures
gebildet wird, welches in dieser concentri
Form kräftig auf das Metalloxyd einwirkt,
durch dasselbe sich höher oxydirt und dann
dem freien Alkali vereinigt. Ich halte es ni

*) L'Institut. Nr. 463, p. 460.

**) Daselbst, Nr. 450, p. 101, und Nr. 468, p. 441.

für angemessen, aus diesen kurzen Notizen, die eigentlich nur vorläufige Anzeigen für die französische Academie der Wissenschaften sind, etwas besonders anzuführen, da ich nach Herausgabe der Arbeit jedenfalls auf einen vollständigen Bericht darüber wieder zurückkommen muss.

Kalium. Atomgewicht.

In Betreff des Atomgewichts vom Kalium weise ich auf das zurück, was ich beim Atomgewicht des Chlors (S. 55) angeführt habe.

Bildung des Ammoniaks.

Reiset *) hat gezeigt, dass aus einem Gemenge von Wasserstoffgas und Stickoxydgas, wenn man es durch ein Rohr über erhitztes Eisenoxyd leitet, ein wenig Wasser und in solcher Menge Ammoniak gebildet wird, dass er mit dem, was sich in Zeit von einer halben Stunde bildete, 25 Grammen rauchender Salzsäure sättigen konnte. Das Eisenoxyd übt hier nur einen katalytischen Einfluss aus, und es wird nicht reducirt, so lange kein Ueberschuss von Wasserstoffgas vorhanden ist.

Calcium. Atomgewicht.

Dumas **) hat zu zeigen gesucht, dass das Atomgewicht des Calciums ein gerades Multiplum von dem Aequivalent des Wasserstoffs sei. Er hatte einen ausgezeichnet klaren Krystall von Kalkspath von Island erhalten, welcher nach seiner Analyse bestand aus:

Kohlensaurer Kalkerde	99,970
Kieselsäure	0,013
Eisenoxyd	0,017
Talkerde, eine Spur	
	100,000.

*) Journ. de Pharm. et de Chim. II, 257.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 460.

Durch Glühen kaustisch gemacht gab derselbe bei 3 Versuchen 56,12, 56,06 und 56,04 Kalkerde, wonach er das Atomgewicht des Calciums genau 20 Mal so gross berechnet, wie das Aequivalent des Wasserstoffs = 12,5 × 20 = 250.

Erdmann und Marchand *) haben sogleich die Richtigkeit auch dieser Angabe von Dumas bestätigt. Sie haben Chlorcalcium krystallisirt, die Krystalle in Wasser aufgelöst, die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak gefällt, den Niederschlag nach dem Auswaschen zwischen + 160° und + 180° getrocknet, und gewogene Quantitäten davon durch Glühen kaustisch gemacht. Als Mittelzahl von 4, wenig unter sich variirenden Versuchen fanden sie 56 Kalkerde und 44 Kohlensäure, wonach sie das Atomgewicht Calciums gerade zu 250 berechnen, was um 6 von dem bisher angenommenen abweicht.

Das bisher angenommene, = 256, war berechnet nach einem von mir vor beinahe 34 Jahren angestellten Versuche über die Zusammensetzung des Chlorcalciums. 3,01 Gr. geschmolzenen Chlorcalciums hatten 7,75 Gr. geschmolzenen Chlorsilbers gegeben **). — In Folge eines Fehlers beim Abschreiben dieser Zahl zu 7,73 war dieses Atomgewicht späterhin zu hoch berechnet worden; denn da aus 3,01 geschmolzenen Chlorcalciums 7,75 geschmolzenen Chlorsilbers erhalten worden waren, so ist das Atomgewicht des Calciums = 254,56. Aber Chlorcalcium kann für eine richtige Atombestimmung des Calciums nicht

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 472.

**) Abhandl. i fysik, Kemi och Mineralogi. III, 269.

zu Grunde gelegt werden, weil sich darin, wenn man die letzten Wasserportionen in höherer Temperatur daraus entfernt, eine kleine Portion Calcium auf Kosten des Wassers oxydirt, so dass Salzsäure weggeht und die Lösung des Salzes basisch ist und deutlich auf freie Kalkerde reagirt. Es ist daher ziemlich deutlich, dass dieses Atomgewicht zu hoch ausgefallen sein musste. Ungeachtet es also entschieden zu sein schien, dass das Atomgewicht des Calciums niedriger sei, als es bisher angenommen wurde, und dass die nun angeführten Versuche von diesem Gesichtspunkte aus ein sehr wahrscheinliches Resultat gegeben hätten, so bekenne ich doch, dass ich, bei aller Achtung für die Chemiker, welche sie angestellt haben, zu Zahlenresultaten wenig Vertrauen hatte, die mit einer vorgefassten Meinung gesucht wurden, deren Richtigkeit man nicht prüfen sondern beweisen will. Man übersieht Alles, was zu einem anderen Resultate führen kann, als zu dem, was man zu erhalten wünscht, und erkennt in der Uebereinstimmung desselben mit der Hypothese die Bürgschaft für die Richtigkeit. So z. B. vermisst man bei Erdmann's und Marchand's Versuchen die Erwähnung des Verdachts, ob ihr kohlensaurer Kalk nicht Talkerde enthalten habe, mit der die Kalkerde mehr oder weniger verunreinigt überall in der Natur vorkommt. Löst man krystallisirtes oder selbst bis zum glühenden Fluss geschmolzenes Chlorcalcium in Wasser auf, und vermischt man die klare Lösung mit Kalkwasser, so bekommt man einen Niederschlag von Talkerde, der niemals vermieden werden kann, wenn man nicht vorher die Lösung

mit ein wenig Kalkmilch digerirt, bis sie stark alkalisch reagirt, wodurch sich Talkerdehydrat mit Kalkerdehydrat verbunden vollkommen niederschlägt. — Aus einer so erhaltenen talkerdefreien Lösung fällte ich kohlensaure Kalkerde durch eine Lösung von Ammoniumoxyd-Sesquicarbonat; der Niederschlag, welcher unter starkem Aufbrausen entstand, wurde anfangs auf einem Filtrum gewaschen, nachher aber in einem Glasgefässe, in welchem er so oft wiederholt mit reinem Wasser durchmischt wurde, bis dasselbe nach erfolgter Klärung und nach dem Abgiessen nicht mehr das geringste Merkmahl von Trübung durch salpetersaures Silberoxyd hervorbrachte; dann wurde der Niederschlag auf einem Filtrum gesammelt und 24 Stunden lang bei $+80^0$ getrocknet. 6 Grammen von dem so getrockneten Niederschlage wurden darauf in einem Rohr von $\frac{1}{8}$ Zoll inwendigen Durchmessers in einem Oelbade eine Stunde lang in einer Temperatur von $+180^0$ bis $+190^0$ erhalten, ohne dass er etwas an Gewicht dabei verlor. Als ich nun diesen kohlensauren Kalk, unter Beobachtung der für die Wägung der Kohlensäure erforderlichen Umstände, zur Kausticirung anwandte, bekam ich eine vollkommen kohlensäurefreie Kalkerde, aber stets einen grösseren Verlust an Gewicht, wie Erdmann und Marchand, und niemals genau denselben bei zwei Versuchen.

Ich beschloss daher einen Gegenversuch in einer kleinen Retorte zu machen, und dabei machte ich die Beobachtung, dass sich, wenn das Kohlensäuregas anfing wegzugehen, Wasserdämpfe in dem Retortenhalse zeigten. Dieselben konnten

nur von der in den Krystallkörnern des kohlensauren Kalks eingeschlossenen Mutterlauge herrühren, die sich zu meiner Verwunderung keinen Ausweg in der hohen Trocknungs-Temperatur gebahnt hatte. Ich löste deshalb ein wenig von dem kohlensauren Kalk in Salpetersäure auf, und erhielt durch Vermischung der Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd einen deutlichen Niederschlag von Chlorsilber.

Jetzt löste ich den so erhaltenen kohlensauren Kalk in reiner Salpetersäure auf und fällte die Lösung mit Sesquicarbonat von Ammoniumoxyd. Der wie vorher gewaschene und getrocknete Niederschlag gab einen grösseren Verlust, wie die ersteren Versuche. Es war also klar, dass auf diese Weise bereiteter kohlensaurer Kalk keinen Begriff von dem Atomgewicht der Kalkerde geben kann.

Ich wählte daher einen anderen Ausweg und liess ein bestimmtes Gewicht von der so erhaltenen kaustischen Kalkerde in feuchter Luft und in einem Gefässe, welches auf dem Boden Kalkwasser enthielt, zerfallen, rührte sie dann mit Wasser sehr wohl an, setzte eine abgewogene Portion concentrirter destillirter Schwefelsäure *) hinzu, die mit ihrem doppelten Volum Wasser vorher verdünnt worden war, verdunstete und glühete den Rückstand so lange, bis der Tiegel nichts mehr an Gewicht verlor. Es bildet sich nämlich, wenn der Ueberschuss an Schwefelsäure verdun-

*) Diese Säure liess auf 12 Grammen, welche im Platintiegel verdunstet wurden, 1 Milligramm geglüheten Rückstand zurück, für welchen bei der Berechnung der Versuche Correction gemacht wurde.

stet wird, ein bis jetzt unbekanntes Bisulfat der Kalkerde, welches beim Glühen langsam zersetzt wird unter Entwickelung desselben eignen sauren Geruchs, welchen man empfindet, wenn ein Ueberschuss an Schwefelsäure von schwefelsauren Kali weggeraucht wird. Ist dieser Ueberschuss nicht ausgetrieben, und giesst man nach dem Glühen Wasser auf den Gyps, so bekommt dasselbe davon die Eigenschaft, Lackmuspapier zu röthen.

Bei dem Versuche, welchen ich mit der Kalkerde anstellte, die ich von dem aus dem Chlorcalcium gefällten kohlensauren Kalk erhielt, und in welcher ich nachher ein wenig Chlorcalcium fand, bekam ich das Atomgewicht der Kalkerde zu 253,56; aber als ich nachher den Kalk anwandte, zu welchem der kohlensaure Kalk aus salpetersaurem Kalk gefällt worden war, erhielt ich bei 5 Versuchen für das Atomgewicht der Kalkerde die folgenden Zahlen:

352,203
351,470
352,080
352,430
351,530.

Die Mittelzahl davon ist = 351,942, woraus für das Atomgewicht des Calciums = 251,942 folgt und für die Kalkerde ein Sauerstoffgehalt von 28,4, anstatt 28,02, wie bisher angenommen worden ist. Die Abweichungen dieser Versuche zeigen, dass eine bessere Bestimmungsmethode für das Atomgewicht wünschenswerth wäre, aber ich habe keine zweckmässigere finden können.

Schwefelcalcium.

H. Rose *) hat gefunden, dass Schwefelcalcium, welches durch Glühen von Gyps mit Kohlenpulver erhalten worden ist, durch nachheriges Behandeln mit Wasser dieselbe Art von Zersetzung erleidet, wie das auf dieselbe Weise dargestellte Schwefelbarium (Jahresb. 1843, S. 101). Das Schwefelcalcium zersetzt Wasser, die Lösung enthält Calciumsulfhydrat und sehr wenig Kalkerde, während Kalkhydrat mit Kohle gemengt ungelöst zurückbleibt. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Gegenwart der Kohle hierbei eine wirksame Rolle spielt; denn ich habe Kalkerde von gebranntem Marmor dadurch zu Schwefelcalcium reducirt, dass ich dieselbe in einem Porcellanrohr bis zum Glühen erhitzte und Schwefelwasserstoff so lange hindurch leitete, als sich aus dem austretenden Gase noch Wasser condensirte. Ich erhielt dabei Schwefelcalcium in Gestalt einer körnigen Masse, deren körnige Beschaffenheit dem Marmor angehört, und welche einen schwachen Stich ins Rothgraue hatte. Dasselbe wurde mehrere Monate lang in einer verschlossenen Flasche mit Wasser übergossen stehen gelassen, ohne das geringste Merkmahl von Veränderung seiner Farbe, oder von Zerfallen, was eine nothwendige Folge der Bildung von Calciumsulfhydrat und von Kalkhydrat hätte sein müssen. Die Lösung in Wasser enthielt sehr wenig aufgelöst, und sie liess nach Verdunstung über Schwefelsäure im luftleeren Raume ein wenig wasserhaltiges Schwefelcalcium auf dem Glase zurück.

Rose fand ferner, dass sich, wenn man die

*) Poggend. Ann. LV, 433.

Lösung von Schwefelcalcium, welches durch Reduction des Gypses mit Kohle erhalten worden ist, mit vielem Wasser kocht, die Lösung siedend filtrirt und dann in einer Retorte destillirt, bis ein grosser Theil von dem Wasser übergegangen ist, viel Schwefelwasserstoff entwickelt und dass aus dem Rückstande beim Erkalten Gyps anschiesst. Die von diesem Gyps abgegossene klare Flüssigkeit setzte, wenn sie in einer kleineren Retorte destillirt wurde, bis nur ein kleiner Theil davon noch übrig war, gelbe Krystallnadeln beim Erkalten ab, deren Zusammensetzung $= CaS^5 + 5\dot{C}a + 20\dot{H}$ gefunden wurde.

Schwefelstrontium.

Rose untersuchte auch das auf dieselbe Weise bereitete Schwefelstrontium und fand, dass dieses ebenfalls durch Wasser in Strontiumsulfhydrat und in Strontianerdehydrat zersetzt wird.

Beryllium. Atomgewicht desselben und Zusammensetzung der Beryllerde.

Ueber die Zusammensetzung der Beryllerde und über das Atomgewicht des Berylliums sind unter H. Rose's Leitung sehr wichtige Untersuchungen von v. Awdejew *) angestellt worden. Das bisher für das Beryllium angenommene Atomgewicht ist aus der Zusammensetzung der in Wasser löslichen Verbindung abgeleitet worden, welche erhalten wird, wenn man verdünnte Schwefelsäure mit Beryllerdehydrat sättigt, und welche für das neutrale schwefelsaure Salz der Beryllerde gehalten wurde, wogegen man das krystallisirte Salz, welches aus einer Lösung anschiesst, die einen geringen Ueberschuss an Schwefelsäure enthält, und in welchem die Beryllerde mit doppelt so viel Schwefelsäure verbunden ist, als

*) Poggend. Ann. LVI, 101.

zweifach schwefelsaure Beryllerde betrachtete. v. Awdejew stellte durch Glühen eines Gemenges von wasserfreier Beryllerde und Kohle in trocknem Chlorgas Chlorberyllium dar, und fand dasselbe bei der Analyse dem krystallisirten schwefelsauren Salze vollkommen proportional zusammengesetzt, so dass es, da diese Chlorverbindung gerade auf in Salzsäure und in Beryllerde theilbar ist, als die neutrale Verbindung angesehen werden muss, woraus dann wiederum folgt, dass die Beryllerde doppelt so viel Sauerstoff enthalten muss, als wir bisher darin angenommen haben. Durch genaue Analysen sowohl des Chlorids als auch des schwefelsauren Salzes hat er die Zusammensetzung der Beryllerde bestimmt zu:

Beryllium	36,742
Sauerstoff	63,258

Dieser grosse Gehalt an Sauerstoff in einer Salzbasis, die nicht gerade zu den schwächeren gehört, ist sehr ungewöhnlich.

v. Awdejew ist in eine gründliche Untersuchung der Frage eingegangen, ob die Beryllerde als aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff oder aus 1 Atom von jedem zusammengesetzt betrachtet werden müsse, und hat sich am Ende für die letztere Ansicht aus dem Grunde entschieden, weil in drei Doppelsalzen von Schwefelsäure mit Kali und Beryllerde, so wie von Fluor mit Kalium und Beryllium beide Basen in dem Verhältnisse von 1 Atom einer jeden enthalten sind, dass in dem Aluminat der Beryllerde (dem Chrysoberyll) die Thonerde gerade drei Mal so viel Sauerstoff enthält wie die Beryllerde, und dass ausserdem die Formeln für den Smaragd,

Phenakit und Euclas viel einfacher werden, wenn man die Beryllerde = $\dot{G}$ annimmt. Diese Gründe sind ohne Zweifel für die Beurtheilung von grosser Wichtigkeit; zieht man aber die Frage in eine ausgedehntere Betrachtung, so scheinen sie zur Entscheidung derselben doch noch nicht hinreichend zu sein. Man stösst dabei nämlich auf folgende Puncte: 1) Das Atomgewicht des Berylliums würde niedriger sein, als das irgend eines anderen Körpers, mit Ausnahme des Wasserstoffs, nämlich = 58,04. Dies würde an und für sich keine Schwierigkeiten haben, wenn nämlich die Verbindungen des Berylliums ein in demselben Verhältnisse geringeres specif. Gewicht hätten, denn wir wissen, dass mit einem niedrigen Atomgewicht auch ein niedriges specif. Gewicht verbunden ist. Aber das specif. Gewicht der Beryllerde ist = 2,967 und wenn wir das des Smaragds, = 2,7, mit dem des Euclases, worin 1½ Mal so viel Beryllerde wie in dem Smaragd enthalten ist, vergleichen, so ist dieses = 3,0, also mit dem vermehrten Beryllerdehalte vergrössert. 2) Zeigt es sich, dass die meisten, um nicht zu sagen alle Basen, die aus zwei Atomen Radical und drei Atomen Sauerstoff bestehen, mit Schwefelsäure in mehreren Verhältnissen zusammentreten zu basischen Salzen, nämlich $\ddot{\bar{R}}\dddot{S}^3$, die neutrale Verbindung, $\ddot{\bar{R}}\dddot{S}^2$, $\ddot{\bar{R}}\dddot{S}$ und endlich $\ddot{\bar{R}}^2\dddot{S}$. Alle diese Verbindungen bildet die Beryllerde gleichwie Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd, Manganoxyd, Uranoxyd. Dabei ist die zweite Verbindung in der Reihe dieser Salze von allen diesen Basen, auch von der Beryllerde in

Wasser löslich, aber die dritte und vierte sind unlöslich. Dagegen ist mir kein entsprechendes Beispiel von irgend einer der Basen bekannt, die nur 1 Atom Sauerstoff enthalten. Ich glaube, dass dieser Umstand einige Aufmerksamkeit verdient. v. Kobell hat vor einiger Zeit zu zeigen gesucht, dass die Baryterde keine 3 Atome Sauerstoff enthalten könne, weil sie nicht durch kohlensaure Kalkerde gefällt werde. v. Awdejew hat aber in seiner Abhandlung gezeigt, dass sie wirklich dadurch gefällt wird. 3) Das Verhältniss zwischen Beryllerde und Kali in den Doppelsalzen ist in der That eine gute Stütze für die Annahme von $\dot{G}$; aber ein eigentlicher Beweis liegt nicht darin. v. Awdejew führt an, dass er aus 3 Atomen (nach seinem Atomgewicht) schwefelsaurer Beryllerde und 1 Atom schwefelsaurem Kali kein Doppelsalz habe hervorbringen können. Dabei kann erinnert werden, dass dasselbe so leicht löslich sein kann, dass es vielleicht erst nach langer Zeit aus einer concentrirten Lösung angeschossen erhalten wird. Ausserdem wissen wir, dass sich Salze häufig vorzugsweise in anderen Verhältnissen, als zu 1 Atom von jedem vereinigen, z. B. 1 : 1, 1 : $1\frac{1}{2}$, 1 : 2, 1 : 3 und darüber, und das Multiplum ist nicht so selten bei dem Salz, dessen Basis nur 1 Atom Sauerstoff enthält, und ich werde weiter unten in diesem Jahresberichte mehrere Salze anführen, in welchen sich 3 Atome von einem Kalisalz mit 1 Atom von einem Salz vereinigt haben, dessen Basis 3 Atome Sauerstoff enthält; das bekannte Kaliumeisencyanür und Kaliumeisencyanid sind hierfür wohl bekannte Beweise. Vielleicht lassen sich mit anderen Säu-

ren und einer anderen Basis, als Kali, Verbindungen in veränderten Verhältnissen hervorbringen, aus denen ein anderer Schluss gezogen werden kann. — Ohne also den Analysen von Doppelsalzen das Stimmrecht für die Entscheidung ähnlicher Fragen zu entziehen, will ich nur bemerken, dass sie an und für sich und ohne Stütze von anderen Verhältnissen nothdürftige Beweise sind, mit denen man sich begnügen muss, wenn man keine andere hat, dass sie aber, wenn sie mit anderen Verhältnissen in Widerspruch gerathen, unzuverlässig sind. 4. Graf Schaffgotsch hat das Hydrat der Beryllerde analysirt (Jahresb. 1842, S. 95). Mit der Annahme, dass hier kein gar zu grosser Beobachtungsfehler begangen worden ist, verhält sich der Sauerstoff der Beryllerde zu dem des Wassers $= 3 : 4$. Ist die Beryllerde $= \dot{G}$, so ist das Hydrat $= \dot{G}^5\dot{\bar{H}}^4$, was ein sehr ungewöhnliches Verhältniss wäre, ist sie aber $= \dddot{\bar{G}}$, so wird das Hydrat $= \dddot{\bar{G}} + 4\dot{\bar{H}}$, was nichts Ungewöhnliches einschliesst. 5) Was die Formeln für die natürlichen Verbindungen anbetrifft, so sind sie in beiden Fällen gleich einfach. Für den Chrysoberyll, der ein Aluminat ist, wird die Formel $= \dot{G} + \dddot{\bar{A}}l$ oder $\dddot{\bar{G}} + 3\dddot{\bar{A}}l$; die Formel für den Phenakit wird in dem einen Falle $= \dot{G}^3\dddot{Si}$ und in dem anderen $\dddot{\bar{G}}\dddot{Si}$, die für den Smaragd wird in dem einen Falle $= \dot{G}^3\dddot{Si} + \dddot{\bar{A}}l\dddot{Si}$ und in dem letztern $= \dddot{\bar{G}}\dddot{Si} + \dddot{\bar{A}}l\dddot{Si}$, und die des Euclases entweder $2\dot{G}^3\dddot{Si} + \dddot{\bar{A}}l^2\dddot{Si}$ oder $= 2\dddot{\bar{G}}\dddot{Si} + \dddot{\bar{A}}l^2\dddot{Si}$; hier ist also kein Grund vorhanden, die eine Formel für wahrscheinlicher zu betrachten, als die andere.

So weit ich es beurtheilen kann, legt das jetzt Angeführte eine fast grössere Wahrscheinlichkeit auf die Ansicht, dass die Beryllerde aus 2 Atomen Radical und 3 Atomen Sauerstoff besteht $= \dddot{G}$, in welchem Fall das Atom des Berylliums 87,124 und dessen Aequivalent 174,28 wiegt; das Atomgewicht der Beryllerde ist dann 474,28.

Selen. Ausziehung desselben aus Selenmetallen.

Wöhler*) hat folgende Methode angegeben, um Selen aus seinen natürlichen Verbindungen mit Metallen auszuziehen. Das Erz wird zu Pulver gerieben und Kalkspath und andere Carbonate daraus mit Salzsäure ausgezogen, worauf man es wäscht, trocknet und mit einer gleichen Gewichtsmenge stark verkohlten Weinsteins genau vermischt. Das Gemenge wird in einen Tiegel geschüttet, darin mit einer Schicht von grobem Kohlenpulver bedeckt, der Tiegel mit einem Deckel versehen und eine Stunde lang einer mässigen Glühhitze ausgesetzt. Die durchgebrannte Masse wird rasch zu Pulver gerieben, dasselbe auf ein Filtrum gebracht, darauf mit Wasser, welches durch Kochen wohl von Luft befreit worden ist, übergossen, und das Filtrum fortwährend mit Wasser gefüllt erhalten, indem man eine Waschflasche mit ausgekochtem Wasser darüber anbringt, und dieses so lange fortgesetzt, als das Wasser noch gefärbt durchgeht. Das Durchgehende wird auf flachen Schalen aufgefangen und darauf einige Tage lang der Luft ausgesetzt, wodurch sich das Selen niederschlägt und die Flüssigkeit, welche anfänglich roth wie Bier ist, farblos wird. Das Selen wird dann abfiltrirt, gewaschen und destil-

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 122.

lirt, wobei ein wenig Selenmetall zurückbleibt. Die alkalische Flüssigkeit enthält ein wenig selenigsaures Kali, weshalb man sie mit schwefliger Säure sättigt, dann mit Schwefelsäure vermischt und kocht, wodurch das Selen reducirt und niedergeschlagen wird.

Ist das Selenmetall Selenblei, so enthält dieses häufig Silber, welches nachher in dem Rückstande gesucht werden muss.

Neue Quelle zur Gewinnung von Selen.

Otto *) hat eine neue Quelle zur Gewinnung des Selens angegeben. Auf der Okerhütte am Rammelsberge hat man eine Einrichtung getroffen, um aus dem schwefligsauren Gas, welches sich beim Rösten bildet, Schwefelsäure zu bereiten, und hat diese Fabrikation im grossen Maasstabe ausgeführt. In dieser Säure setzt sich auf den Boden der Bleikammer, gleich wie ehedem bei der Schwefelsäure-Fabrikation zu Gripsholm, ein rother Schlamm ab, der Selen enthält, ausser Schwefel, Quecksilber, Antimon, Kupfer, Blei, Eisen und wenig Zink. **Otto** hat daraus 4 Procent Selen erhalten.

Arsenige Säure enthält häufig Antimonoxyd.

Wiggers **) hat bemerkt, dass wasserklare sublimirte arsenige Säure Antimonoxyd enthalten kann. Er legte die klare arsenige Säure in Salzsäure, in der Absicht um sie klar zu erhalten, was aber nicht stattfand, sondern sie wurde darin allmälig trübe. In der wieder abgegossenen Salzsäure wurde ein Gehalt an Antimonoxyd entdeckt. Durch Prüfung der im Handel vorkommenden arsenigen Säure fand er das Antimonoxyd in eini-

---

*) Ann. d. Ch. u. Ph. XLII, 345.

**) Das. XLI, 347.

gen Sorten, aber nicht in allen. Die Gegenwart des Antimonoxyds gibt sich durch den in der Salzsäure-Lösung entstehenden Niederschlag zu erkennen, wenn man sie mit viel Wasser verdünnt, und durch Schwefelwasserstoff, welches in kleinerer Quantität angewandt zuerst Schwefelantimon mit seiner rothen Farbe niederschlägt.

Verhalten der arsenigen Säure zur Salpetersäure.

Buchner d. Aelt. *) hat angegeben, dass 10 Theile siedender Salpetersäure von 1,23 spec. Gewicht 1 Th. arseniger Säure auflösen, und dass sich dabei rothe Dämpfe entwickeln, die ausweisen, dass man unrichtig angenommen habe, dass die arsenige Säure nicht die Salpetersäure zersetzen könne, um sich in Arseniksäure zu verwandeln. Beim Erkalten fiel ein Theil von dem Aufgelösten pulverförmig wieder nieder. Buchner hat jedoch nicht bemerkt, ob er seine Salpetersäure vorher durch Kochen von salpetriger Säure befreit habe, daher aus diesem Versuche nichts geschlossen werden kann.

Bereitung der Chromsäure.

Warrington **) hat folgende Modification in der Bereitungsmethode der Chromsäure aus zweifach chromsaurem Kali mit Schwefelsäure nach Fritzsche angegeben, hauptsächlich in der Absicht, um die Ausfällung des sauren schwefelsauren Kali's mit der Chromsäure zu vermeiden. Er nimmt 100 Volumtheile einer so gesättigten Lösung von Kalibichromat, dass ein Theil des Salzes beim Erkalten daraus angeschossen ist, und vermischt sie vorsichtig mit 120 bis 150 Volumth. concentrirter Schwefelsäure, die vollkommen blei-

*) Buchn. Repert. Z. R. XXVI, 367.
**) Phil. Mag. XX, 453.

frei sein muss. Während der Vermischung erhitzt sich die Flüssigkeit sehr stark, und während ihres Erkaltens schiesst daraus die Chromsäure in schönen carminrothen Nadeln an, die man durch Abgiessen von dem Liquidum befreit und dann zwischen zwei ebene Platten von unglasirten Porcellan oder zwischen platte trockne Ziegelsteine legt, von denen das Liquidum eingesogen wird, so dass die Krystalle trocken und sehr unbedeutend mit Schwefelsäure verunreinigt darauf zurückbleiben.

Vanadin. Neues Vorkommen desselben.

Schultz *) hat in zwei verschiedenen Eisenerzen aus der Nachbarschaft von Tumnitz in Ober-Schlesien Vanadin gefunden. Dasselbe wurde auch in den Schlacken des bei Myslowitz daraus dargestellten Eisens wiedergefunden. Die Grösse des Vanadingehalts ist nicht angegeben worden. Bodemann **) hat Vanadin und Chrom zusammen in einem Lager von Eisenstein (Eisenoxydhydrat) bei Steinlade am nordwestlichen Rande vom Harz gefunden.

Antimon. Specif. Gewicht desselben.

Scheerer und Marchand ***) haben das specif. Gewicht des Antimons genauer bestimmt, und dasselbe bei ihren Versuchen mit reinem Metall = 6,715 gefunden. Im Allgemeinen ist es zu 6,7 bis 6,85 angegeben worden. Das specif. Gewicht des im Handel vorkommenden Regulus antimonii fanden sie = 6,695 bis 6,698. Das specif. Gewicht lässt sich nicht durch starken Druck vergrössern.

*) Pharmac. Centr. Blatt. 1842, S. 372.

**) Poggend. Ann. LV, 633.

***) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 207.

Palladium. Dimorphie desselben.

G. Rose *) hat bemerkt, dass Palladium im natürlichen Zustande, gleichwie Iridium (Jahresb. 1843, S. 110), dimorph vorkommt, und dass es gerade dieselben beiden Formen, wie das letztere, annimmt, nämlich entweder Hexaëder, in welcher Form es am meisten in Brasilien gefunden wird, und sechsseitige Tafeln, welche die Form sind, in welcher es am Harz vorgekommen ist.

Silber. Atomgewicht desselben.

Ich habe schon im Vorhergehenden bei dem Atomgewicht des Chlors (S. 60) einige Versuche angeführt, welche zur Bestimmung des Atomgewichts vom Silber angestellt worden sind, nach welchen es gerade zu 1350, anstatt wie es vorher angenommen wurde = 1351,607, ausgefallen ist.

Quecksilberoxyd.

Ebenso erinnere ich hier an einige daselbst mitgetheilte Angaben über die Ungleichheiten des Quecksilberoxyds, je nach dessen Bereitung auf trocknem oder auf nassem Wege, welche S. 66 angeführt worden sind.

Kupfer. specif. Gewicht desselben.

Ueber das specif. Gewicht und über die Zusammendrückbarkeit des Kupfers haben Scheerer und Marchand **) Untersuchungen angestellt. Die grösste Schwierigkeit war, ein dichtes Kupfer zum Wägen zu erhalten. Die vermuthete Eigenschaft des Kupfers, dass es Sauerstoffgas absorbirt und dass es dasselbe, gleichwie das Silber, im Erstarrungsmomente wieder gasförmig abgibt, schien ihnen sehr wahrscheinlich, da bei einer grossen Menge von ihren Versuchen der Kupferregulus nach dem Erkalten eine warzenförmige Auftreibung auf der Spitze hatte, und

*) Poggend. Ann. LV, 329.
**) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 193.

unter derselben, wenn es durchgesägt wurde, porös war, was auszuweisen schien, dass diese Auftreibung durch einen gasförmigen Körper im Erstarrungsmomente gebildet werde, von dem die letzten Portionen von der Auftreibung eingeschlossen werden, wenn es erstarrt.

Die beste Bereitungsmethode eines Kupfers, welches dieses Phänomen nicht hervorbringt, besteht darin, dass es mit einem Fluss geschmolzen wird, der nur Kochsalz ist, wodurch das Kupfer mit glatter Oberfläche und in dichter Masse erhalten wurde. Das specif. Gewicht eines solchen Regulus von reinem Kupfer fanden sie $= 8{,}921$. Zu Draht gezogenes Kupfer derselben Art hatte 8,933 bis 8,939 specif. Gewicht. Einem Druck von 300,000 Pfund ausgesetzt gewesenes Cement-Kupfer hatte das specif. Gewicht von 8,907 auf 8,931 vergrössert. Das Kupfer bekam durch Ausziehen in feine Drähte ein specif. Gewicht $= 8{,}952$, welches das grösste specif. Gewicht war, zu welchem das Kupfer, auch durch Hämmern gebracht werden konnte.

Oxydation des Kupfers beim Glühen.

Anthon *) hat durch Versuche dargelegt, dass sich Kupfer beim fortgesetzten Glühen nur bis zum Oxydul oxydirt, so lange sich noch ein Kern von Kupfer im Innern befindet, wobei sich jedoch die äusserste Schicht des Oxyduls in Oxyd verwandelt, welche Schicht aber nur sehr dünn ist. Aber nachdem sich das Kupfer auch im Innern in Oxydul verwandelt hat, so oxydirt sich dieses fortwährend von Aussen nach Innen zu Oxyd. Diese Beobachtung, welche ich im Uebri-

*) Buchn. Repert. Z. R. XXVI, 216.

gen mit dem wahren Verhalten übereinstimmend betrachte, enthält etwas noch Unerklärtes. Das Oxydul, welches sich zunächst bildet, oxydirt sich in Berührung mit der Luft zu Oxyd, aber diese Oxydschicht nimmt niemals an Dicke zu, so lange im Innern noch Metall vorhanden ist. Die Ursache, weshalb sich der Sauerstoff durch das Oxydul, welches im Uebrigen einen dichten Ueberzug bildet, bis zu dem Metall fortpflanzt, ist nicht recht klar. Existirt wohl eine chemische Verbindung von $\dot{\bar{C}}u + \dot{C}u$, die sich zwischen dem Metall und dem Oxyd bildet, und welche sich von Aussen reproducirt, worauf sie von Innen reducirt wird? Aber die Sauerstoffquantitäten, welche das Kupfer in diesen Fällen aufnimmt, entsprechen nach Anthon's Wägungsversuchen fast genau denen, welche zur blossen Oxydulbildung erforderlich sind.

Wismuth. Specifisches Gewicht desselben.

Scheerer und Marchand *) haben das specif. Gewicht des chemisch reinen Wismuth = 9,799 gefunden. Das im Handel vorkommende Wismuth besitzt ein specif. Gewicht von 9,783. Bei den Versuchen über die Wirkung, welche Druck auf das specif. Gewicht des Wismuths ausübt, zeigte sich ein Phänomen, welches schwierig zu erklären ist. Unter einem Druck von 100,000 Pfund ging das specif. Gewicht herunter bis auf 9,779, von 150,000 Pfund bis auf 9,655 und von 200,000 bis auf 9,556.

Oxydationsgrade des Wismuths.

Arppe **) hat in L. Svanberg's Laboratorium eine Untersuchung über die Oxydationsstufen

*) Journ. für pract. Chem. XXVI, 209.

**) K. Vet. Akad. Handl. 1842.

des Wismuths ausgeführt, und dabei eine Menge von ungleich gefärbten Oxyden erhalten, von dem schwarzen Suboxyd bis zu einer rothen Wismuthsäure, deren Zusammensetzung noch nicht bekannt ist.

Ich habe in den Jahresberichten 1833, S. 109, und 1834, S. 112, die Versuche über ein Suboxyd von Wismuth angeführt und an demselben Orte, S. 110, der Versuche von Stromeyer erwähnt, welche die Existenz eines Superoxyds darlegen, deren Richtigkeit nachher von Jacquelin in Zweifel gezogen worden ist. Dieser höhere Oxydationsgrad wird durch Behandlung des Wismuthoxyds mit chlorigsaurem Kali erhalten. Arppe beginnt seine Versuche mit der Darlegung, dass Stromeyer nicht mit schwacher Salpetersäure, und noch weniger Jacquelin durch blosses Wasser ihre höheren Oxydationsgrade hätten rein erhalten können, dass aber eine stärkere Säure sowohl Kali als auch eingemengtes Oxyd und basisches Chlorwismuth daraus wegnimmt. Das Oxyd, welches nach beendigter Einwirkung von stärkerer Salpetersäure zurückbleibt, ist jedoch nicht mehr braun, sondern entweder gelbbraun oder grünbraun, was beweist, dass die starke Salpetersäure nicht bloss ein Lösungsmittel für die eingemengten fremden Stoffe war, sondern dass sie auch hinterher auf das gereinigte Oxyd eingewirkt hat. Diese gelbbraunen oder grünbraunen Oxyde, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf den im Anfang gebildeten braunen Körper erhalten werden, hat er jedoch nicht beliebig hervorrufen können. Um das dunkle Wismuthoxyd in grösster Quantität zu bekommen,

schreibt er vor, dass es am besten sei, eine Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in eine ziemlich starke Lösung von chlorigsaurem Alkali zu tropfen. Er führt folgende Oxyde an:

1. Wismuthsuboxyd, welches von Vogel entdeckt worden ist, und welches er nicht frei von Zinn erhalten und deswegen auch keiner Analyse unterwerfen konnte. Seine vermuthete Zusammensetzung = $\dot{\bar{B}}i$ hat also wenig Werth. (Arppe nimmt in seiner Abhandlung das gewöhnliche Wismuthoxyd als aus $\dddot{Bi}$ zusammengesetzt und das Atomgewicht des Wismuths = 886,9 an).

2. Ein hellbraunes Oxyd, welches erhalten wird, wenn man salpetersaures Wismuthoxyd in eine siedende Lösung von chlorigsaurem Alkali, die freies kaustisches Kali enthält, eintropft. Das Kochen muss hinreichend lange fortgesetzt werden, um durch das Kali das hartnäckig anhängende Chlor auszuziehen. Er fand bei zwei Analysen einen Gehalt von 88,1 Procent Metall und ¼ Procent Wasser, und betrachtet dasselbe nach der Formel $3\dot{Bi} + \ddot{\bar{B}}i$ zusammengesetzt, nach welcher dasselbe 88,08 Proc. Metall hätte geben müssen.

3. Ein dunkelbraunes Oxyd, welches die Farbe des braunen Bleisuperoxyds hat. Dasselbe wird erhalten, wenn chlorige Säure von Anfang an im Ueberschuss vorhanden gewesen ist, und wenn man es nachher durch Auskochen des in dem Oxyd zurückgebliebenen Chlors mit Alkali gereinigt hat. Dieses Oxyd verhält sich eigenthümlich, wenn man es in einem Gemenge von salpetersaurem Silberoxyd mit freier Salpetersäure auflöst, da-

durch, dass die Lösung dunkelbraun wird, wel-
che Farbe sowohl durch Verdünnung mit Wass
als auch durch Erwärmen verschwindet. Hi
scheint sich das Silber mit mehr Sauerstoff ve
bunden zu haben, insofern sich das dunkelbrau
Oxyd des Wismuths nicht für sich in Salpet
säure aufzulösen scheint. Arppe fand in zw
Analysen in diesem braunen Oxyd 86,6 Proc
Metall und $\frac{1}{8}$ Proc. Wasser, und er betrachtet
nach der Formel $\dot{Bi} + \ddot{Bi}$ zusammengesetzt, nac
welcher dasselbe 86,9 Proc. Metall hätte geb
müssen.

4. Zuweilen erhält man bei der Behandlun
des Wismuthoxyds mit chlorigsaurem Alkali i
der Wärme ein grünbraunes Oxyd, welches nac
dem Ausziehen fremder Stoffe mit Salpetersäur
grün wird. Dieses grüne Oxyd verwandelt sic
durch kaustisches Kali in ein braunes, und lö
sich langsam aber vollständig in Salpetersäure m
hellrother Farbe auf. Salzsäure löst es oh
Chlorentwickelung auf, und Ammoniak gibt i
dieser Lösung einen gelben Niederschlag. Di
Analyse dieses grünen Oxyds gab 83,7 Proc. Me-
tall und 1,8 bis 1,3 Proc. Wasser. Arppe be-
trachtet es $= \ddot{Bi}$, nach welcher Formel dasselb
85,4 Proc. Metall enthalten müsste, eine Abwei-
chung, die sehr gross ist.

5. Löst man das zuletzt angeführte grüne Oxyd
in Salzsäure, und fällt man die Lösung mit Am-
moniak, so erhält man einen gelben Niederschlag,
den er als ein Hydrat von einem höheren Oxyd
ansieht. Dasselbe gelbe Hydrat wird auch erhal-
ten, wenn man salpetersaures Wismuthoxyd in

eine concentrirte Lösung von chlorigsaurem Alkali tropft, auch wenn man das unter 3 erwähnte dunkelbraune Oxyd in schmelzendes kaustisches Kali einträgt. Die Analyse desselben gab 88,7 Proc. Metall und $1\frac{1}{2}$ bis $1\frac{1}{4}$ Proc. Wasser. Er glaubt dass es von einem eignen Oxyd ausgemacht werde $= \dddot{B}i\,\ddot{B}i + \dot{H}$, nach welcher Formel es 83,6 Proc. Metall und $1\frac{1}{2}$ Proc. Wasser enthalten müsste. Die gefundene Zusammensetzung ist jedoch mit der des grünen Oxyds (3) so übereinstimmend, dass sie nur einerlei Körper in ungleichen isomerischen Zustande zu sein scheinen.

6. Tropft man salpetersaures Wismuthoxyd in eine verdünnte Lösung von chlorigsaurem Alkali, anstatt, wie vorhin, in eine concentrirte Lösung, so bekommt man ein hellgelbes Oxydhydrat, welches eine andere Farbennüance wie das eben angeführte hat, und welches nach 3 Analysen so zusammengesetzt ist, dass es zwischen 83 und 82,6 Proc. Metall und 1,7 bis 2,1 Proc. Wasser enthält. Er betrachtet es nach der Formel $\ddot{B}i^2\ddot{B}i + \dot{H}$, nach welcher es 82,7 Proc. Metall und $1\frac{1}{4}$ Proc. Wasser enthalten müsste.

7. Behandelt man eins von den zuletzt angeführten Oxyden (5) und (6) mit Salpetersäure, so bleibt eine rothbraune, flockige Masse ungelöst zurück, die sich jedoch so rasch verändert, dass sie nicht analysirt werden konnte. Er vermuthet, dass dieselbe ein Hydrat von $\ddot{B}i$ sei; es ist in solchen Fällen sehr zu bedauern, dass nicht alle möglichen Versuche angestellt worden sind, das Product rein darzustellen. Sie geht unter der fortdauernden Einwirkung der Salpetersäure ent-

weder in Grün oder in Gelbbraun über, während die Lösung hellroth wird. In dem dabei erhaltenen gelbbraunen Oxyd hat er $81\frac{3}{4}$ bis 82,2 Proc. Metall und 1,7 Proc. Wasser gefunden, und dies weist bestimmt aus, dass man einen höheren Oxydationsgrad des Wismuths, als die beiden vorhergehenden gelben Oxyde (5) und (6), unter den Händen hatte, auch wenn man nicht die Richtigkeit der dafür vorgeschlagenen Zusammensetzungsformel $= \dot{\overset{..}{B}}i \overset{..}{B}i^4 + \dot{H}$ zugeben will.

8. Leitet man Chlor in sehr concentrirtes, warmes kaustisches Kali, in welches frisch gefälltes Wismuthoxyd eingerührt worden ist, so erhält man ein unreines Praeparat, welches die Farbe des Eisenoxyds hat, und aus welchem Salpetersäure Kali und basisches Wismuthchlorid auszieht, mit Zurücklassung eines rothen oder purpurfarbigen Oxyds. Das purpurfarbige wird bei $+130^0$ zersetzt, unter Abgabe von Sauerstoff und Verwandlung in ein Gemenge von dem dunkelbraunen Oxyd (3) und von unzerstörtem purpurfarbigen Oxyd. Eben so wird es durch kaustisches Kali zerstört unter Bildung desselben dunkelbraunen Oxyds (3), worauf sich dann viel Wismuth in dem Kali aufgelöst befindet. Hat man bei der Bereitung eine starke Salpetersäure im Ueberschuss angewandt, so enthält das zurückbleibende purpurrothe Oxyd $81\frac{1}{8}$ Proc. Metall und $4\frac{1}{4}$ Proc. Wasser. Ist dagegen eine schwächere Salpetersäure in nicht gar zu grossem Ueberschuss angewandt worden, so enthält es auf dieselbe Quantität Metall $3\frac{1}{2}$ Procent Wasser. Er hält sie für verschiedene Oxyde und repräsentirt das

erstere mit $\ddot{\overline{Bi}}{}^2\dot{\overline{Bi}} + \dot{H}^2$, und das letztere mit $\ddot{\overline{Bi}}\dot{\overline{Bi}} + \dot{H}$.

9. Als er Chlorgas in kaustisches Kali, in welches kohlensaures Wismuthoxyd eingerührt war, leitete, so bekam er ein braunes Oxyd, welches von dem unter 3 angeführten Oxyd sowohl durch seine Zusammensetzung als auch durch sein Verhalten zu einem Gemenge von Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd verschieden war. Es enthielt 84¼ Proc. Metall, und entspricht einer Zusammensetzungsformel $= Bi^3O^5 = \ddot{\overline{Bi}}\dot{\overline{Bi}}$, welche 84,2 Proc. Metall voraussetzt.

10. Durch Behandlung des unter 3 angeführten Oxyds mit Salpetersäure wurde zuweilen ein brandgelbes Oxyd des Wismuths erhalten, welches aus $\ddot{\overline{Bi}}{}^3\dot{H}^2$ bestanden zu haben scheint. Er hat es jedoch nicht rein gehabt, sondern in Verbindung mit 2 Proc. Wasser. Es scheint indessen noch ein anderes brandgelbes Oxyd zu existiren, was unter denselben Umständen erhalten wird, und welches aus $\ddot{\overline{Bi}}\dot{H}$ besteht.

Er hat auch die Existenz einer Säure angedeutet, aber dieselbe nicht isolirt, sondern er hat sie in einer Verbindung erhalten, aus der sie nicht isolirt werden konnte. Ihre Verbindung mit Alkali gibt eine rothe Lösung.

Arppe's Abhandlung ist von Interesse wegen der Anregung, die sie zu neuen Forschungen gibt, und sie beweist ziemlich deutlich, dass es eine Menge von Verbindungen der Wismuthoxyde unter sich gibt, wiewohl es noch schwierig ist, die atomistische Verbindungsart derselben unter sich

mit Sicherheit darzulegen, insbesondere da gerade die Glieder, welche eine entscheidende Antwort auf die Frage geben würden, d. h. diejenigen, welche keine Verbindungen zwischen zwei Oxydationsgraden sind, in ihrer reinen Beschaffenheit fehlen, so wohl für sich isolirt als auch in ihren Verbindungen entweder mit Säuren oder mit Alkalien. Die Beschreibung sowohl der Bereitungsmethode als auch der Characteristik dieser Oxyde ist nicht so klar und deutlich, als man wünschen könnte. Arppe's Untersuchung gibt ebenfalls keine entscheidende Erklärung, wie man das von Alters her bekannte Oxyd zusammengesetzt ansehen soll, d. h. ob es aus 1 Atom Metall und 1 Atom Sauerstoff, oder aus 2 Atomen Metall und 3 Atomen Sauerstoff besteht. Denn nach beiden Ansichten wird der grösste Theil der von ihm neu entdeckten Oxydationsgraden zu Verbindungen zwischen zwei Oxyden, aber wie diese Verbindungen in der That sind, wird nicht durch Aufstellung hypothetischer Formeln entschieden, die sich auf die eine oder auf die andere Ansicht stützen, sondern durch Darstellung und Untersuchung der Salze von den Oxydationsgraden, welche als selbstständige existiren. Möglicherweise bieten die Oxydationsreihen hierfür zu grosse Schwierigkeiten dar, und vielleicht steht dadurch Aufklärung zu erwarten, dass man sich die Doppelverbindungen der Salzbilder mit den alkalischen Metallen unter solchen Umständen zu verschaffen sucht, dass der Salzbilder dabei in grösseren Atomverhältnissen von dem Wismuth aufgenommen wird. Es ist daher zu wünschen, dass Arppe diese Verhältnisse durch fortgesetzte

Versuche auf eine bestimmtere Weise zu erforschen sucht.

Neues Schwefelwismuth.

v. Wertheim hat in Mitscherlich's *) Laboratorium eine Verbindung von Schwefel und Wismuth untersucht, die vorher unbekannt war. Bekanntlich lässt sich Wismuth in allen Verhältnissen mit Schwefelwismuth zusammenschmelzen. Schmilzt man sie zu gleichen Gewichten zusammen, so krystallisirt das Schwefelwismuth in dem noch flüssigen Metall, so dass dieses abgegossen werden kann. Die Krystalle werden leicht schön ausgebildet in Gestalt von Prismen von 90°, deren Kanten durch Flächen ersetzt sind, die mit den Seitenflächen ebenfalls einen Winkel von 90° machen. So weit man aus der nicht sehr bestimmten Angabe urtheilen kann, so kann diese Verbindung auch erhalten werden, wenn man gewöhnliches Schwefelwismuth der Schmelzhitze im Ofen aussetzt. Sie wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefund.	At.	Berechn.
Wismuth	86,34	2	86,865
Schwefel	13,50	2	13,135,

was $\overset{''}{Bi}$ gibt, wenn das Oxyd als $\ddot{Bi}$ angesehen wird, und wenn das Atom des Wismuths 2660,7 wiegt. Mitscherlich erkennt in dieser Verbindung einen Beweis für die Richtigkeit der Ansicht, dass das Wismuthoxyd $= \ddot{Bi}$ ist, und die Proportionen der Verbindung scheinen in der That auf keine andere Weise erklärt werden zu können.

Hiermit stimmt auch eine Bemerkung von Kopp **) überein, dass das specifische Volum des

*) Poggend. Ann. LVII, 481.
**) Daselbst LVI, 389.

Wismuths dieselbe Ausdehnung durch Wärme erleidet, wie Zinn und Zink, wenn das Atomgewicht desselben = 1330 ist, aber nicht, wenn es = 887 ist, wie es sein müsste, wenn das Oxyd als $\dot{\ddot{B}}i$ betrachtet wird.

Zinkoxyd.

Artus *) hat folgende Bereitungsmethode des reinen Zinkoxyds aus schwefelsaurem Zinkoxyd auf nassem Wege angegeben: Das Zinksalz wird durch Digestion mit Zink von solchen Metallen befreit, die dadurch ausgeschieden werden können. Dann wird die Flüssigkeit filtrirt, eingetrocknet, in Pulverform genau mit 2 Procent Salpeter gemengt und damit unter Umrühren in einem Tiegel zwischen Kohlen erhitzt. Darauf wird die Masse in Wasser aufgelöst, die Lösung gekocht, filtrirt und unter fortgesetztem Kochen mit kohlensaurem Natron gefällt, der Niederschlag gewaschen, getrocknet und geglüht.

Auf diese Weise kann man jedoch ein Zinkoxyd erhalten, welches durch basisches schwefelsaures Zinkoxyd verunreinigt ist, wenn man nicht den Niederschlag mit im Ueberschuss zugesetztem kohlensaurem Natron kocht. Aber dann enthält der Niederschlag ein wenig kohlensaures Natron, welches nicht ausgewaschen werden kann, welches sich aber nach dem Glühen des Oxyds leicht auswaschen läst.

Eisen. Analyse des Gusseisens.

Ueber die Analysir-Methode des Gusseisens hat Bromeis **) Versuche mitgetheilt. Er verbrennt dasselbe nach Regnault's Methode (Jahresb. 1841, S. 187) in einem gewöhnlichen Rohr

*) Journ. für pract. Chem. XXV, 508.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 241.

für organische Analysen mit einem Gemenge von chromsaurem Bleioxyd und wenig chlorsaurem Kali, was nach seiner Erfahrung sehr leicht geschieht und ein sicheres Resultat gibt. Er hat die Resultate des Kohlenstoffgehalts mehrerer Sorten von Gusseisen mitgetheilt, deren Gehalt zwischen 2,55 und 3,820 Procent fällt, sodann von mehreren Sorten, wo er zwischen 0,496 und 1,7 Procent fällt, und von Stabeisen zwischen 0,318 und 0,66 Proc.

Bromeis glaubt, dass sich die Kohle, welche mit dem Eisen verbunden ist, bei der Auflösung desselben in warmer Salzsäure mit Wasserstoff vereinige, theils zu Kohlenwasserstoffgas, und theils zu einem stinkenden flüchtigen Oel, und dass die Kohle, welche dadurch nicht weggeführt wird, sondern ungelöst zurückbleibt, nachdem durch Kochen der sauren Flüssigkeit das stinkende Oel verflüchtigt worden ist, in dem geschmolzenen Eisen nur aufgelöst gewesen und beim Erstarren darin abgeschieden worden sei, und dass sich kein Theil davon mit dem Eisen in chemischer Verbindung befunden habe. Er hat deshalb eine Menge verdienstvoller Versuche angestellt, um bei den ungleichen Sorten von Gusseisen und Stahl zu bestimmen, wie viel Kohle von dem Wasserstoff gebunden wird und wie viel ungelöst zurückbleibt. Aber dieser Idee mangeln die hinreichenden Beweise für ihre Richtigkeit. Es geht mit der Kohle wie mit dem Phosphor, wenn man Phosphorwasserstoffgas bereitet, es bleibt viel Kohle unverbunden mit dem Gase, und Wasserstoffgas geht frei weg, welches sich mit der Kohle hätte vereinigen müssen. Schon

die Bildung des stinkenden Oels weist aus, dass ungleiche Verhältnisse entstehen, und man kann also leider nicht sicher sein, dass es sich so verhält. Alles, was man mit grösserer Wahrscheinlichkeit sagen kann, besteht darin, dass die Kohle, welche mit Wasserstoffgas verbunden weggeht, mit dem Eisen in chemischer Verbindung gewesen ist; aber daraus folgt nicht, dass kein Theil des Rückstandes mit dem Eisen chemisch verbunden gewesen sei.

Bodemann *) hat einige Analysen von Gusseisen ausgeführt, welches aus einerlei Erz, aber mit Anwendung von warmer und von kalter Luft dargestellt worden war. Dadurch hat es sich herausgestellt, dass bei der Anwendung von warmer Luft bedeutend mehr Kiesel reducirt und mit dem Eisen vereinigt wird, als wenn man kalte Luft anwendet. Bei kalter Luft enthielt eine Eisensorte 0,71 und bei warmer Luft 3,21 Procent Kiesel, und eine andere Sorte mit kalter Luft 0,79 und mit warmer Luft 1,91 Procent Kiesel. Dieser Umstand bestätigt die in England gemachte Erfahrung, dass das mit warmer Luft dargestellte Gusseisen nicht denselben Handelswerth für die Bereitung von Stabeisen hat, wie das bei Anwendung von kalter Luft erhaltene, weil der Kiesel nicht allein den Eisengehalt durch sein eignes Gewicht vermindert, sondern auch bei seiner Oxydirung um so mehr Eisen in die Frischschlacke mitführt, je grösser seine Quantität ist.

Eisenwasserstoffgas.

Dupasquier **) behauptet, dass das Was-

*) Pogg. Ann. LV, 485.

**) Journ. de Pharm. et de Chim. I, 391.

serstoffgas, welches sich beim Auflösen des Eisens in Schwefelsäure oder in Salzsäure entwickelt. chemisch gebundenes Eisen enthalte und Rostflecke bilde, wenn man es, wie bei der Arsenikprobe, gegen kaltes Porcellan brennen lässt. Diese Eigenschaft verliert es nicht, wenn man das Gas durch das Wasser von 4 mit einander in Verbindung gesetzten Waschflaschen führt, was aber stattfindet, wenn man es durch eine Lösung von Quecksilberchlorid leitet. Dupasquier erkennt in dem Gas einen Gehalt an Phosphor, aber die Gegenwart des Eisens scheint der Bestätigung zu bedürfen.

Eisenoxyd-oxydulhydrat.

Abich *) gibt an, dass wenn man 24 Theile Eisenvitriol mit 1 Th. Salpetersäure oxydirt, die Lösung mit Ammoniak versetzt und lange Zeit kocht, Verbindungen von Eisenoxyd-Oxydul mit Wasser erhalten werden, die nach anderen Verhältnissen als $\dot{F}e\ddot{F}e$ zusammengesetzt sind und immer mehr Eisenoxyd enthalten. Er hat zwei davon analysirt, welche aus $3\dot{F}e + 4\ddot{F}e$ und aus $\dot{F}e + 2\ddot{F}e$ bestanden, und der Wassergehalt darin war immer so beschaffen, dass er einem Hydrat vom Oxydul entsprach, welches durch das Wasser gerade in Oxyd verwandelt werden konnte.

Uran. Atomgewicht desselben.

Ueber das Uran sind mehrere Arbeiten publicirt worden, nämlich von Peligot **), Ebel-

*) K. Vet. Akad. Handl. 1842. p. 9.

**) Ann. de Ch. et de Phys. V, 547, und Ann. d. Chem. und Pharm. XLIII, 255.

men *), Rammelsberg **), Kühn ***), und von v. Wertheim †).

Peligot hat in seiner Abhandlung bemerkt, dass die silberweissen Flittern und Schuppen, welche bei der Reduction des Uranchlorürs durch Kalium im Platintiegel erhalten werden, nicht reines Uran seien, sondern dass sie Uran-Platin enthalten, und dass der Platintiegel stark angegriffen werde.

In Betreff des Atomgewichts vom Uran beharrt Peligot dabei, dass es = 750 und also ein gerades Multiplum von dem des Wasserstoffs sei. Die bestimmten Versuche, auf die sich diese Zahl gründen soll, sind nicht angegeben worden, und sie scheint, mit der Ueberzeugung von der Unfehlbarkeit der Wasserstoffmultipla, aus den Zahlen gezogen zu sein, um welche die Analysen ziemlich weit schwanken.

Dagegen hat Ebelmen sorgfältige Versuche angestellt, um das Atomgewicht genau zu bestimmen.

Derselbe wandte dazu oxalsaures Uranoxyd an, welches nach der Mittelzahl 18,73 Oxalsäure, 76,29 Uranoxyd und 4,96 Wasser enthielt. Dieses Salz wurde auf der Sandkapelle in einem Platinkolben getrocknet, während ein Strom von trockner Luft hindurch ging, bis dasselbe nicht mehr sein Gewicht veränderte. Dann wurde das Salz durch Glühen in trocknem Wasserstoffgas

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 189, und Ann. der Chem. und Pharm. XLIII, 286.

**) Poggend. Ann. LV, 318 und LVI, 125.

***) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 337.

†) Poggend. Ann. LVII, 482.

zersetzt und der in dem Wasserstoffgas-Strom erkaltete Rückstand gewogen, nachdem das Wasserstoffgas durch Luft ersetzt worden war. Hierauf wurde es durch Einleiten von Luft im Glühen oxydirt und gewogen, wenn es nicht mehr an Gewicht zunahm. Zur Controle wurde es wieder im Wasserstoffgas reducirt und aufs Neue gewogen. Die Gewichte wurden dann auf den luftleeren Raum reducirt, nachdem er bestimmt hatte, dass das specif. Gewicht des Uranoxyduls $=10,15$, das des grünen Oxyds oder des $\dot{U} + \ddot{U} = 7,31$ und das des oxalsauren Salzes $= 2,98$ ist. 6 Versuche gaben 842,875 als Mittelzahl für das Atomgewicht des Oxyduls, im Maximum 843,1 und im Minimum 832,45. Wonach also das Atomgewicht des Urans $= 742,875$ wird.

Bei Ebelmen's Versuchen hatten 100 Theile Uranoxydul, bei 5 Versuchen, durch die Verwandlung in $\dot{U} + \ddot{U}$ 3,90 bis 3,95 an Gewicht zugenommen.

v. Wertheim hat durch die Analyse des essigsauren Doppelsalzes von Natron und Uranoxyd, welches $\dot{Na}\bar{A} + 2\ddot{U}\bar{A}$ ist und kein chemisch gebundenes Wasser enthält, das Atomgewicht des Urans etwas niedriger gefunden, nämlich $=740,512$.

Rammelsberg analysirte das Uranchlorür mit saurem salpetersaurem Silberoxyd, und fand dasselbe nach einer Mittelzahl von 3 Versuchen zusammengesetzt aus 35,983 Chlor und 64,017 Uran, woraus für das Uran ein Atomgewicht von 787,5 folgt.

Die Versuche, welche ich im Jahresberichte

1843, S. 118, anführte, angestellt über die Quantität von Sauerstoff, welche von 100 Theilen Uranoxydul aufgenommen wird, hatten eine geringere Zahl gegeben, wie Ebelmen gefunden hat, nämlich als Mittelzahl aus den Versuchen mehrerer Chemiker = 3,694 höchstens 3,74. Wenn das grüne Oxyd eine unveränderliche Zusammensetzung hätte, so würden die Resultate dieser Versuche schwerlich zu verwerfen sein, aber wir werden weiter unten sehen, dass dasselbe auch in einer höheren Temperatur Sauerstoff verlieren kann, und dass also diese Resultate aus dem Grunde zu niedrig ausgefallen sein können, dass das Oxyd zu stark geglüht worden war. Inzwischen hat man auf einer anderen Seite auch gefunden, dass das grüne Oxyd während des Erkaltens mehr Sauerstoff aufnehmen kann, wenn man es langsam erkalten lässt. Hierin kann also noch ein Grund für die Unsicherheit des richtigen Atomgewichts liegen, besonders da sehr kleine Quantitäten von diesem Sauerstoffgehalt grosse Veränderungen in dem Atomgewicht des Metalls zur Folge haben. Hierzu kommt noch der mögliche Einfluss auf die Zahlen dieser Versuche, welcher von der Gegenwart von Vanadin herrühren kann, welches diesen Chemikern noch unbekannt war.

Oxyde des Urans. Suboxyd.

Peligot fand, dass beim gelinden Erhitzen des Uranchlorürs in Wasserstoffgas von 4 Atomen Chlorür 1 Aequivalent Chlor in Gestalt von Salzsäure weggenommen wird, und dass eine Verbindung von 4U + 3Cl zurückbleibt, die weniger flüchtig ist wie das Chlorür, und welche ein braunes fasriges Gewebe bildet, welches sich leicht in Wasser auflöst mit purpurrother Farbe.

Die Lösung entwickelt nach einigen Augenblicken Wasserstoffgas, wobei sie grün wird und ein rothes Pulver abscheidet, welches Oxydul zu sein scheint. Setzt man, ehe dies stattfindet, Ammoniak hinzu, so erhält man einen braunen Niederschlag, der allmälig und unter Entwickelung von Wasserstoffgas grüngelb wird, und welcher durch dieses Gas bis in die Oberfläche der Flüssigkeit in Gestalt eines grünlichen Schaums gehoben wird. In der Luft geht er in Folge einer Oxydation in Oxydul über, und verändert dabei seine apfelgrüne Farbe zunächst in Braun und nachher in Gelb. Dieses Suboxyd, welches eine bessere Untersuchung erfordert, besteht nach Peligot aus 4U + 3O, was die rationelle Zusammensetzung = $\not{\dot{U}} + 2\dot{U}$ geben würde, worin dann das erste Glied das eigentliche Suboxyd wäre, welches sich wahrscheinlich frei von Oxydul hervorbringen lässt.

Rammelsberg hat Peligot's Versuch wiederholt und denselben in so fern richtig gefunden, dass Wasserstoffgas wirklich Salzsäure bildet, aber Peligot hat seinen Versuch nicht bis zum Schluss getrieben. Wird der Versuch fortgesetzt, bis der Rückstand glüht, so ist nach Rammelsberg $\frac{1}{8}$ von dem Chlorgehalt weggegangen und eine braune Masse zurückgeblieben, die sich in Wasser mit heftiger Entwickelung von Wasserstoffgas zu Uranchlorür auflöst, mit Zurücklassung von Uranoxydul. Diese Masse besteht dann aus $\not{U}Cl + UCl$.

Leitet man trocknes Ammoniakgas über Uranchlorür, so absorbirt das letztere unter freiwilliger Erhitzung 1 Aequivalent Ammoniak zu UCl +

NH^3, und wird dieses dann in einem Strom v
trocknem Ammoniakgas erhitzt, so bekommt m
dieselbe Chlorverbindung.

Beide Angaben können für die ungleichen Te
peraturen, in welchen die Versuche angest
wurden, richtig sein, und es können also be
Doppelchlorüre existiren. Es kann vielleicht se
dass reines ƲCl in einer höheren Temperatur du
Ammoniakgas erhalten wird.

Uranoxydul.

In Betreff des Oxyduls habe ich nichts hin
zufügen, was nicht schon im vorigen Jahres
richte mitgetheilt worden ist, wenn nicht d
Umstand, dass es am besten durch Zersetzu
des Uranoxyds bei gelinder Hitze in einem Str
von trocknem Wasserstoffgas erhalten wird,
einem Zustande, worin es nach Peligot selb
entzündlich in der Luft ist, aber welche Eig
schaft es nach Ebelmen verliert, wenn es
dem Wasserstoffgase geglüht wird.

Uranoxyd-Oxydule.

Peligot führt an, dass sich das selbste
zündliche Uranoxydul, wenn man es in dem Ro
unter Umständen liegen lässt, dass das Wass
stoffgas darin allmälig gegen Luft ausgewechs
werden kann, zu einem schwarzen Oxyd oxydi
welches auch erhalten werden soll, wenn m
salpetersaures Uranoxyd, nachdem daraus die Säu
ausgetrieben worden ist, einer sehr hohen Te
peratur aussetzt, in welcher der Rückstand schwa
wird. Ueber die Zusammensetzung des schwa
zen Oxyds sind einige Versuche angestellt wo
den, bei denen es durch Reduction mit Wasse
stoffgas bei 4 Versuchen 2,7 bis 3,1 und na
der Mittelzahl 2,925 Procent verlor, wonach

e Zusammensetzung desselben $= 4U + 5O$ be-
chnet, was die rationelle Formel $= 2\dot{U} + \ddot{U}$ gibt.
Peligot hat dasselbe *Deutoxide d'uranium*
r *Oxide noir* genannt.

Ebelmen hat ebenfalls Versuche mit diesem
yd angestellt, aber er hat niemals übereinstim-
nde Resultate erhalten können. Nach ihm wird
erhalten, wenn man das aus oxalsaurem Uran-
yd reducirte Oxydul lange Zeit in einer Tem-
atur zwischen $+ 120^0$ und $+ 200^0$ erhält. Er
d keine Grenze in der Gewichtsvermehrung und
hält es für ein Gemenge von $\dot{U}\ddot{U}$ mit $\dot{U}$.

Das grüne Oxyd, $\dot{U}\ddot{U}$, nennt Peligot *Trit-
ide d'uranium* oder *Oxide olive*.

Uranoxyd.

Das Uranoxyd, $\ddot{U}$, ist im isolirten Zustande
jetzt nicht bekannt gewesen, weil es sich mit
n Fällungsmittel vereinigt, mit dem man es
derschlägt. Inzwischen ist es Ebelmen ge-
ickt, dasselbe auf folgende Weise darzustellen.
n löst reines oxalsaures Uranoxyd in Wasser
und setzt die Lösung der unmittelbaren Ein-
rkung des Sonnenlichts aus. Sie fängt dann
d an trübe zu werden und ein Gemenge von
lensäuregas und Kohlenoxydgas in variiren-
n Verhältnissen zu entwickeln, bis zuletzt alle
alsäure zerstört ist. Dann ist die Flüssigkeit
blos und das Uranoxydulhydrat findet man mit
letter Farbe niedergeschlagen. Man nimmt es
n auf ein Filtrum, worauf es sich in das Hy-
t des gelben Oxyds verwandelt, aber keine
hlensäure aus der Luft anzieht. Beim vorsich-
en Erhitzen bis zu $+ 300^0$ verliert es das Was-
r, und das isolirte Oxyd bleibt mit schön zie-

gelrother Farbe zurück. Dieses Hydrat enthält 11,19 Proc. Wasser, entsprechend der Formel $\ddot{U} + 2\dot{H}$; beim Trocknen in einer Temperatur von $+100^0$ in einem Luftstrom verliert es die Hälfte seines Wassers, und lässt $\ddot{U} + \dot{H}$ zurück, welches dann kein Wasser wieder aus der Luft aufnimmt.

Bereitungsmethode des Uranoxyds.

Peligot's Bereitungsmethode des Uranoxyds ist folgende: Pulverisirte Pechblende wird durch Schlämmen von leichterem Mineralpulver befreit und bis zur Auflösung mit Salpetersäure behandelt. Die filtrirte Lösung wird bis zur Trockne verdunstet und in Wasser wieder aufgelöst, wobei schwefelsaures Bleioxyd, Eisenoxyd und arseniksaures Eisenoxyd zurückbleiben. Die Lösung wird davon abfiltrirt und bis zur Krystallisation verdunstet, wo dann salpetersaures Uranoxyd aus einer syrupartigen Mutterlauge anschiesst. Man lässt die Krystalle abtropfen, reinigt sie durch Umkrystallisation, lässt sie wieder abtropfen und in der Luft trocken werden, worauf man sie in Aether löst, durch dessen Verdunstung das Salz krystallisirt erhalten wird. Durch nochmaliges Umkrystallisiren mit Wasser erhält man dann das Salz sehr regelmässig angeschossen und rein.

Die syrupartige Mutterlauge wird mit Wasser verdünnt, durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, bis fast zur Trockne verdunstet, der Rückstand wieder aufgelöst, die Lösung filtrirt und das salpetersaure Salz daraus durch Krystallisation geschieden, worauf man es wie vorher reinigt. Durch Zersetzung desselben in höherer Temperatur wird reines $\dot{U}\ddot{U}$ erhalten.

Ebelmens Methode ist folgende: Pulveri-
rte Pechblende wird zunächst mit verdünnter
lzsäure ausgezogen, dann gewaschen, getrock-
t, mit Kohlenpulver gemengt und einer hohen
mperatur ausgesetzt, in welcher viel Schwefel
d Arsenik weggehen. Darauf zieht concentrirte
lzsäure Eisen, Blei und Kupfer aus, aber kein
ran. Dann wird die Masse geröstet, wodurch
ch mehr Arsenik abgeschieden wird. Die ge-
stete Masse wird in Salpetersäure aufgelöst, die
sung bis zur Trockne verdunstet, der Rück-
nd in Wasser wieder aufgelöst, die Lösung fil-
rt, mit schwefliger Säure vermischt, gekocht
d dann durch Schwefelwasserstoff von dem letz-
n Rest Arsenik befreit. Durch Verdunstung
ystallisirt salpetersaures Uranoxyd aus, welches
rch wiederholte Umkrystallisation gereinigt wird.
s der concentrirten Lösung desselben wird durch
ine Oxalsäure oxalsaures Uranoxyd gefällt und
s diesem das Oxyd bereitet.

Es ist schwierig zu verstehen, warum keiner
n diesen Chemikern Arfwedson's ebenso si-
ere, aber viel einfachere Reinigungsmethode an-
wandt hat, um sogleich salpetersaures Uran-
xyd zu bekommen.

Ich werde weiter unten bei den Salzen die
ersuche über die Salze des Urans anführen.

Atomgewichte des Lanthans und des Ceriums.

Choubine *) hat das Atomgewicht des Lan-
thans untersucht, und dasselbe mit sehr überein-
stimmenden Versuchen zu 451,879 bestimmt.

Beringer **) hat das Atomgewicht des Ce-
riums zu 576,97 bestimmt.

*) Pharmac. Centr. Blatt. 1842, S. 791.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLII, 139.

Rammelsberg *) hat für das Lanthan 554,88 und für das Cerium 572,8 gefunden.

Die Verschiedenheiten zwischen Beringer's und Rammelsberg's Angaben sind unbedeutend, aber dagegen weicht Choubine's Angabe gar zu sehr davon ab, um erklärt werden zu können.

Ceriumoxydoxydul.

Beringer hat gefunden, dass das Ceriumoxyd, wenn man es gelinde in Wasserstoffgas erhitzt, seine Farbe verliert, ohne sein Gewicht zu verändern. Aber beim Weissglühen in Wasserstoffgas wird Wasser gebildet, und es verliert dabei 1,176 Proc., woraus er die Formel $\dot{C}e\ddot{C}e^4$ ableitet, die ungewöhnlich ist.

Ein neues Metalloxyd im Cerit.

Bei der Versammlung der skandinavischen Naturforscher in Stockholm im July 1842 trug Th. Scheerer einige Versuche über ein Verhalten der Yttererde vor **), welches zwar schon von ihm bemerkt worden ist, aber welches keine Nachforschungen seiner Ursache veranlasst hat. Wenn nämlich Yttererde, die von den sie im Gadolinit begleitenden Stoffen befreit worden ist, geglüht wird, so hat sie dadurch einen Stich ins Gelbe bekommen. Scheerer fand, dass diese gelbe Farbe durch reducirende Gasarten wieder weggenommen werden kann, und dass die damit behandelte Yttererde farblos bleibt, wenn man sie rasch abkühlt, worauf sie aber ihre Farbe wieder erhält, wenn man sie in einem offenen Tiegel glüht. Er glaubte auch gefunden zu haben, dass die Erde, wenn man sie mit aufgeleg-

*) Poggend. Ann. LV, 64.

**) Später herausgegeben in Pogg. Ann. LVI, 482.

tem Deckel stärker glüht, die Farbe verliert und dass sie dieselbe beim schwächeren Glühen im offenen Tiegel wiedererhält. Er fügte hinzu: „Berücksichtigt man diese Umstände, so bleibt die einzige Wahrscheinlichkeit, dass die gelbe Yttererde, wenn man nicht voreilig einen neuen Körper ahnen will, durch eine geringe Quantität Lanthanoxyd verunreinigt sei; aber auch diese Annahme hat die Schwierigkeit, dass eine Reduction des Lanthans von einem höheren zu einem niedrigeren Oxydationsgrade nicht bekannt ist. Ich behalte mir daher vor, diesen zweifelhaften Punkt durch spätere Untersuchungen mehr aufzuklären."

Diese Mittheilung veranlasste unmittelbar darauf eine andere von Mosander *) in Bezug auf den Umstand, dass die Yttererde im Gadolinit von den Metalloxyden begleitet werde, welche im Cerit enthalten sind, und deren Untersuchung ihn beinahe 4 Jahre lang beschäftigt hätten. Folgendes ist ein Auszug aus dieser Mittheilung:

Aeltere Versuche hatten bei Mosander den Verdacht erregt, dass das Ceroxyd aus dem Cerit einen fremden Körper eingemengt enthalte, welchen er auf die Weise abscheiden zu können hoffte, dass er das Ceroxydhydrat in Wasser aufschlämmte und Chlorgas einleitete, um das Ceroxydul in Oxyd zu verwandeln und den anderen Körper in Gestalt von Chlorür aufzulösen. Dabei schied sich ein gelbes Ceroyd ab, welches sich nicht auflöste. Aus der Lösung wurde das

*) Förhandlingar vid de Skandinaviska naturforskarnes tredje möte, i Stockholm 1842.

Aufgelöste durch Kalihydrat wieder abgeschieden und von Neuem Chlor eingeleitet, wodurch sich mehr Ceroxyd bildete und der Rest aufgelöst wurde. Durch mehrfache Wiederholungen dieses Verfahrens glückte es, das Ceroxyd abzuscheiden, und ein Chlorür zu bekommen, welches durch Kalihydrat zersetzt ein Hydrat gab, welches in der Luft nicht gelb wurde und sich durch Chlorgas in Wasser völlig auflöste. Die Trennung war also nun bewirkt, und das Oxyd, welches sich durch Chlor nicht höher oxydirt, bekam bekanntlich den Namen Lanthanoxyd. — Das Ceroxyd hatte dagegen nicht die Farbe, welche geglühetes Ceroxydul annimmt.

Als ein geglühetes Gemenge von Lanthanoxyd und Ceroxyd mit Salpetersäure, die mit 50 bis 200 Theilen Wasser verdünnt worden war, behandelt wurde, so löste sich das Lanthanoxyd auf und das Ceroxyd blieb zurück, aber die Farbe desselben war nun nicht mehr rein gelb, sondern rothbraun, und das Lanthanoxyd hatte zuweilen mehr oder weniger denselben Stich ins Rothe. Mosander zog daraus den Schluss, dass noch ein dritter Körper vorhanden sei, der bei dem einen Versuche ganz und gar dem Lanthanoxyd folge und bei dem anderen sich zwischen beiden theile, und dessen Abscheidung eine unzählige Menge von Versuchen gekostet hat, ehe es glückte, die bestimmte Erklärung zu wagen, dass er das Oxyd eines früher unbekannten Metalls sei. Es hat nicht glücken wollen, diese Körper vollständig von einander zu scheiden, weil sie alle versuchten Fällungsmittel gemeinschaftlich haben, aber es glückte, sie durch wiederholte Krystalli-

tionen ihrer schwefelsauren Salze zu trennen, von denen das des Ceroxyduls am schwerlöslichsten, das des Lanthanoxyds weniger schwer, und das des dritten Metalloxyds am wenigsten schwer löslich ist. Die Salze des dritten Metalloxyds sind schön amethystroth gefärbt mit einem Stich ins Violette, und die Lösung derselben ist rosenroth mit einem Stich ins Blaue. Dieses so abgeschiedene Metalloxyd hat Mosander *Didymoxyd*, von *διδυμοι*, Zwillinge, genannt, weil es in den ceerhaltigen Mineralien als ein Zwillingsbruder des Cer und Lanthan begleitet.

Ceroxyde.

Das auf die vorhin angeführte Weise erhaltene *Ceroxyd* ist nicht rein, sondern es enthält Cerchlorür und vielleicht Chlorid verbunden mit dem Oxyd. Kaustisches Kali zieht Chlor aus und lässt an deren Stelle eine Verbindung von Oxyd mit Oxydul zurück. Nach dem Glühen löst Salpetersäure einen Theil des darin enthaltenen Oxyduls auf, aber der hochgelbe Rückstand enthält noch Oxydul, und Mosander glaubt, dass sich das Oxyd nicht allein darstellen lasse.

Das *Ceroxydul* gibt ein farbloses Hydrat, welches während des Waschens und Trocknens gelb wird und nach dem Glühen ein hochgelbes Oxydoxydul zurücklässt, das nach einstündigem Weissglühen einen Stich ins Rothe, aber nicht im Mindesten ins Braune hat. Aus durch Glühen zerstörtem salpetersauren Ceroxydul erhält man ein blassgelbes Pulver von Ceroxyd-Oxydul.

Im Uebrigen hat er die Oxyde des Cers in ihrem von Lanthanoxyd und Didymoxyd befreieten Zustande noch nicht genauer studirt.

Lanthanoxyd.

Das Lanthanoxyd, so rein wie es bis jetzt

hat erhalten werden können, ist fast weiss oder schwach lachsfarbig, ohne den geringsten Stich ins Rothbraune oder Braune. Es ist jedoch zu vermuthen, dass die geringe Färbung, welche es zeigt, davon herrührt, dass es noch nicht völlig rein erhalten worden ist. Beim Glühen bleibt es unverändert, mag es in einem verschlossenen oder in einem offenen Gefässe geschehen. Es macht gerötthetes Lackmuspapier wieder blau, verwandelt sich mit Wasser übergossen allmälig in Hydrat und zerfällt dabei zu einem voluminösen weissen Pulver. In siedendem Wasser geschieht dies sehr schnell. Es löst sich mit grosser Leichtigkeit auch in verdünnten Säuren, und kocht man es mit einer Lösung von Salmiak, so treibt es daraus das Ammoniak aus, während sich in der Flüssigkeit Chlorammonium-Lanthan bildet. Sein Atomgewicht hat in dem unvollständig reinen Zustande, worin es bis jetzt erhalten worden ist, um 680 geschwankt. Das Hydrat des Lanthanoxyds und das kohlensaure Salz desselben werden nicht von kohlensaurem Ammoniak aufgelöst.

Didymoxyd. Die Bereitung des Didymoxyds gibt einen Begriff von den Schwierigkeiten, welche die Trennung dieser Körper darbietet. Hat man die wasserfreien schwefelsauren Salze von Lanthanoxyd und Didymoxyd gemengt, so löst man sie in kleinen Portionen nach einander in 6 Theilen kalten Wassers, welches von Aussen so abgekühlt wird, dass seine Temperatur nicht + 9° übersteigt. Wird dann diese Auflösung bis zu + 40° erwärmt, so fällt ein schwach amethystfarbiges Pulver nieder, welches schwefelsaures Lanthanoxyd ist, verunreinigt durch Didymsalz. Diese Fällung rührt

von der Eigenschaft des Lanthansalzes her, in einer gewissen Temperatur seinen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser zu verändern. Die klare röthliche Lösung wird abgegossen, vollkommen eingetrocknet, wieder in 6 Theilen Wasser von + 9° aufgelöst, bis + 50° erhitzt, und in dieser Temperatur so lange erhalten, als sich noch Salz daraus absetzt. (Der ins Rothe sich ziehende Niederschlag, welcher auf diese Weise in beiden Fällen erhalten wird, ist Lanthansalz, weniger verunreinigt durch Didymsalz, und gibt, wenn man es 10 bis 12 Mal nach einander auf dieselbe Weise behandelt, ein fast reines Lanthansalz, und ausserdem Lösungen von beiden Salzen, mit denen nach der Verdunstung der Lösungen wieder auf dieselbe Weise verfahren wird).

Die Lösung, welche nun übrig bleibt, ist roth. Sie wird mit ihrer gleichen Gewichtsmenge Wasser, welches mit Schwefelsäure gemengt worden ist, verdünnt und zur Verdunstung an einen lauwarmen Ort gestellt. Wenn dann von dem Volum der Lösung noch $\frac{1}{6}$ übrig ist, so wird dieses, welches gewöhnlich gelb ist, von der auf dem Boden liegenden Salzmasse abgegossen. Diese Salzmasse besteht aus grösseren rothen Krystallen und kleineren prismatischen Nadeln. Man giesst ein wenig siedendes Wasser darauf und schnell wieder davon ab und die kleineren Prismen. Die grösseren zurückgebliebenen rothen Krystalle werden wieder in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Schwefelsäure versetzt und einer gelinden Verdunstung überlassen, wobei wiederum zweierlei Arten von Krystallen erhalten werden, nämlich lange schmale rhombische Prismen und grössere,

vielfacettirte, rothe Krystalle. Die ersteren werden aus den letzteren, welche schwefelsaures Didymoxyd sind, sorgfältig ausgelesen.

Das schwefelsaure Didymoxyd wird in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Kalihydrat im Ueberschuss gefällt. Der Niederschlag ist Didymoxydhydrat, welches auf ein Filtrum genommen wird. Es besitzt eine bläulich violette Farbe und zieht während des Waschens und Trocknens rasch Kohlensäure an, worauf es trocken schwach röthlich violett ist. Durch Glühen werden Kohlensäure und Wasser leicht ausgetrieben, so dass Didymoxyd zurückbleibt. Die Farbe desselben ist braun, aber je nach dem Gemenge von Hydrat und Carbonat, welches zersetzt worden ist und nach der ungleichen Aggregation, worin hernach von diesen das Oxyd zurückbleibt, ist die Farbe ungleich, und die Masse bildet theils braune, zuweilen schwarzbraune, harzglänzende Klumpen, theils heller braune und weniger dichte Theile. Das Pulver von dem Gemenge ist hellbraun. Wird dieses Oxyd bis zum Weissglühen erhitzt, so verliert es die braune Farbe und bekommt dafür eine schmutzig weisse, ins Graugrüne fallende. Sowohl das braune als auch das schmutzig weisse Oxyd lösen sich leicht in Säuren und das erstere mit Gasentwickelung. Im Wasser scheint es sich nicht in Hydrat zu verwandeln. Das gefällte Didymoxydhydrat ist nicht in kohlensaurem Ammoniak löslich. Vor dem Löthrohr gibt es mit Phosphorsalz im Oxydationsfeuer denselben amethystrothen Stich ins Violette, wie die Titansäure im Reductionsfeuer gibt. Mit kohlensaurem Natron gibt es auf Platinblech eine grauweisse Masse. Seine

Salze sind amethystroth mit einem deutlichen Stich ins Blaue.

Bei den Salzen komme ich wieder auf die Salze dieser Oxyde zurück, welche Mosander beschrieben hat. Da die Salze der Yttererde gewöhnlich einen Stich ins Amethystrothe haben, so entstand in Folge des Vorgetragenen über das so entdeckte neue Metalloxyd sowohl bei Scheerer als auch bei anderen Zuhörern die Meinung, dass der gelbe Körper, welchen Scheerer als Einmischung der Yttererde angedeutet hatte, Didymoxyd sein müsse; aber sowohl Mosander als auch L. Svanberg haben mir seitdem mitgetheilt, dass der gelbe Körper weder Yttererde noch Didymoxyd, sondern ein davon bestimmt verschiedener, eigenthümlicher Körper sei, der sich in Rücksicht auf seine Eigenschaften von den bis jetzt bekannt gewordenen Oxyden unterscheide.

Yttererde ist ein Gemenge von mehreren Körpern.

Was durch Mosander's und einige von mir angestellte Versuche, welche die Auffindung einer Methode zum Zweck hatten, die Yttererde davon zu reinigen, erreicht worden ist, besteht in Folgendem: Er ist eine schwächere Basis, wie die Yttererde, und lässt sich also aus einer verdünnten Lösung der salpetersauren Yttererde durch verdünntes Ammoniak vor der Yttererde ausfällen. Ist die Yttererde beryllerdehaltig, so schlägt sich bei einer fractionirten Fällung zuerst die Beryllerde nieder, ohne Einmengung des gelben Körpers. Aber am besten ist es, die Yttererde zunächst von der Beryllerde durch Ausfällung mit einem oxalsauren Salz zu befreien, mit dem die Beryllerde, wie die 3 Atome Sauerstoff enthal-

tenden Basen im Allgemeinen, lösliche Doppelsalze gibt. Ist dieses geschehen, so fällt aus der beryllerdefreien salpetersauren Yttererde zuerst der gelbe Körper fast genau allein nieder, und zuletzt die Yttererde, welche nach dem Glühen vollkommen weiss ist. Ammoniak ist jedoch zu dieser Fällung unbequem, weil es schleimige basische Salze gibt, die äusserst schwierig zu filtriren und auszuwaschen sind, was aber leicht dadurch verbessert wird, dass man salpetersaures Ammoniak in der Flüssigkeit auflöst, wodurch sich der Niederschlag besser sammelt und sich besser auswaschen lässt. Ein Mangangehalt versteckt oft diesen gelben Körper, weil er zugleich mit gefällt wird, weshalb es am besten ist, ihn vorher auf die bekannte Weise zu entfernen. Der gelbe Körper wird wieder aufgelöst und einer fractionirten Fällung unterworfen, bis zuletzt der letzte Niederschlag nach dem Glühen dieselbe Farbe hat, wie der erste. Die Erde, welche nach Abscheidung des ersten, an gelbem Körper reichsten Niederschlags niederfällt, und nach dem Glühen mehr oder weniger gelb ist, enthält eine andere Erde, wie die zuletzt gefällte. Und diese ist es, welche die Salze gibt, die einen amethystfarbigen Stich haben.

Das gelbe Oxyd hat eine schön dunkelgelbe Farbe und ist eine starke Salzbase, die nach starkem Glühen in Säuren kurze Zeit unangegriffen liegen bleibt, sich aber dann bald unter Entwickelung von Wärme auflöst. Die Lösung ist farblos und die verdunsteten Salze haben einen schwachen Stich ins Amethystrothe. Das Hydrat davon ist weiss, wird aber beim Trocknen gelb,

zieht Kohlensäure aus der Luft an und löst sich
anz auf, wenn man es mit Wasser anrührt und
lor einleitet. Beim Glühen in Wasserstoffgas
iert es seine gelbe Farbe und wird farblos.
rch Glühen in der Luft erhält es seine gelbe
rbe wieder, aber die Gewichtsveränderung ist
hr geringe, so dass der gelbe Körper deutlich
n Oxyd-Oxydul ist.

Salze. Bromüre.

Rammelsberg*) hat eine Untersuchung über
nen grossen Theil der Bromüre und deren Ver-
dungen mit Ammoniak vorgenommen, woraus
lgendes ein Auszug ist.

Brombarium schiesst vollkommen isomorph
it Chlorbarium an, und enthält, wie dieses,
Atome Wasser, welches 10,92 Procent beträgt.
wasserfreien Zustande absorbirt es kein Am-
niakgas.

Bromstrontium krystallisirt, aber nicht so re-
lmässig, dass ausgemittelt werden konnte, ob
mit Chlorstrontium isomorph ist. Es verwit-
rt nicht in der Luft, wie angegeben worden
t, nicht einmal über Schwefelsäure. Es ent-
lt 6 Atome Wasser = 30,67 Proc., schmilzt
nglich in seinem Krystallwasser und, nachdem
dieses weggegangen ist, in glühendem Fluss.
Wasserfrei absorbirt es 1 Atom Ammoniakgas auf
Atom Salz, welches dann 3,39 Proc. Ammo-
k enthält.

Bromcalcium ist vollkommen dem Chlorcalcium
ähnlich, aber es ist vielleicht zerfliesslicher. In
wasserfreiem Zustande absorbirt es Ammoniakgas,
wobei es sich stark erhitzt und zu einem weissen,

*) Pogg. Ann. LV, 237.

voluminösen Pulver zerfällt $= CaBr + 3NH^3$, worin der Ammoniakgehalt 34,27 Proc. beträgt.

Brommagnesium krystallisirt schwierig und am besten über Schwefelsäure. Es enthält 6 Atome Wasser, die 37,26 Proc. betragen.

Bromzink zerfliesst stark. Ueber Schwefelsäure im luftleeren Raume erstarrt es zuletzt zu einer in der Oberfläche verwitterten Masse. Löst man es in kaustischem Ammoniak, so gibt die verdunstete Lösung farblose, octaëdrische Krystalle, die aus 1 Atom Bromzink und 1 Aequivalent Ammoniak = 13,43 Proc. bestehen und kein Wasser enthalten. Beim Erhitzen geht das Ammoniak weg und das Salz schmilzt. Beim Auflösen in Wasser scheidet sich Zinkoxyd ab, während zinkfreies Bromammonium aufgelöst wird.

Bromcadmium schiesst in langen, nadelförmigen, verwitternden Krystallen an, die 4 Atome Wasser enthalten, von denen 2 Atome unter + 100° weggehen, die übrigen zwei gehen erst bei + 200° weg. Das Salz schmilzt nicht, sondern es bekommt ein porcellanartiges Ansehen. Der Versuch gab den Wassergehalt zu 19,5 Proc., was besser mit 2 Atomen Salz und 7 Atomen Wasser übereinstimmt.

Es vereinigt sich mit 1 Aequivalent Ammoniak, was 11,35 Proc. von der Verbindung beträgt, die erhalten wird, wenn man das Salz in Ammoniak auflöst und die Lösung verdunstet, wobei es in feinen farblosen Krystallen anschiesst, die kein Wasser enthalten. Wasserfrei verbindet es sich mit 2 Aequivalenten Ammoniak, die 20,39 Proc. von der Verbindung ausmachen.

Bromnickel. Dieses Salz schiesst in grünen

krystallen an, die in der Luft zerfliessen und über Schwefelsäure durch Wasserverlust gelb werden. Sie enthalten 3 Atome oder 20,03 Proc. Wasser. Aus seiner Lösung in warmem kaustischen Ammoniak fällt beim Erkalten ein hellblaues Pulver nieder, welches auf 1 Atom Salz 3 Aequivalente Ammoniak enthält, welche letztere 22,31 Proc. betragen. Dieselbe Verbindung erhält man aus dem wasserfreien Salz in Ammoniakgas. Sie kann in wenig Wasser aufgelöst werden, aber durch mehr Wasser wird sie zersetzt.

Bromkobalt bildet zerfliessende, rothe Krystalle, die über Schwefelsäure fatisciren und undurchsichtig werden. Das von Wasser befreite Salz ist blaugrün. Das wasserfreie Salz vereinigt sich mit 3 Aequivalenten Ammoniakgas, welche 32,3 Proc. von der Verbindung betragen. Aber flüssiges kaustisches Ammoniak veranlasst verwickelte Verhältnisse. Man erhält eine blaue unlösliche Masse, und eine rothe Lösung, die sich beide in der Luft schnell verändern, der Niederschlag wird grün und die Lösung braun, und dabei bilden sich Kobaltbromid und Kobaltsesquioxyd = $\ddot{Co}$. Dieselben Producte werden durch Wasser aus $CoBr + 3NH$ erhalten.

Bromblei vereinigt sich nicht mit Ammoniak.

Kupferbromid schiesst in schwarzen Krystallen an, die dem Jod ähnlich aussehen und kein Wasser enthalten. Beim Erhitzen derselben geht Brom weg, mit Zurücklassung von weissem Bromür. Löst man es in Ammoniak auf und vermischt man die Lösung mit Alkohol, so fallen kleine dunkelgrüne Krystalle daraus nieder, welche aus 2 Atomen Bromid und 3 Aequivalenten Ammo-

niak = 18,97 Proc. bestehen. Das wasserfreie Bromid erhitzt sich in Ammoniakgas und schwillt darin zu einem blauen Pulver an, welches auf 2 Atome Bromid 5 Aequivalente oder 28,07 Proc. Ammoniak enthält. Beide lösen sich in wenig Wasser, aber sie werden durch mehr Wasser gefällt.

Bromsilber bildet keine Verbindung mit Ammoniak. Es löst sich sehr wenig in warmem Ammoniak, und die Lösung setzt beim Erkalten Flitter von Bromsilber ab.

Quecksilberbromür nimmt auf 2 Atome Bromür 1 Aequivalent Ammoniak auf und wird schwarz. In der Wärme wird das Ammoniak wieder ausgetrieben, mit Zurücklassung von weissem Bromür. Durch flüssiges kaustisches Ammoniak schwärzt sich das Bromür, aber es wird dabei zersetzt und enthält reducirtes Quecksilber.

Quecksilberbromid verhält sich zu flüssigem Ammoniak ganz so, wie das Chlorid.

Basisches Quecksilberbromid wird erhalten, wenn man die Lösung des Bromids mit kohlensaurem Natron vermischt, wodurch es unter Entwickelung von Kohlensäuregas in Gestalt eines Pulvers niedergeschlagen wird, welches in Betreff der Farbe vollkommen dem basischen Chlorid ähnlich ist. Die Angabe, dass es ein gelbes krystallinisches und in Alkohol unlösliches Pulver wäre, ist unrichtig. Es verändert sich nicht durch eine siedende Kalilösung und besteht aus $\mathrm{HgBr} + 3\dot{\mathrm{H}}\mathrm{g}$.

Schwefelcyanverbindungen.

In Betracht, dass Schwefelcyan ein ganz unrichtiger Name für den Körper ist, welcher darunter verstanden wird, indem derselbe keine

Verbindung des Schwefels mit Cyan, sondern ein zusammengesetzter Salzbilder ist, isomerisch mit Cyanbisulfuret, wenn ein solches existirt, habe ich diesem Salzbilder in der jetzt herauskommenden deutschen Auflage meines Lehrbuchs den Namen *Rhodan* gegeben, von ῥοϑος, roth, wegen der rothen Verbindung, die er mit Eisen bildet, gleichwie Cyan seinen Namen von der blauen Verbindung erhalten hat, welche es mit demselben Metall hervorbringt. Dieser Benennung werde ich mich von nun an bedienen. Aus demselben Grunde habe ich das Radical in der Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure *Xanthan* genannt, von ξανϑος, gelb.

Meitzendorff*) hat unter Rammelsbergs Leitung die Verbindungen des Rhodans mit einem grossen Theil der basischen Metalle studirt. Er bereitete sie aus Rhodanwasserstoffsäure mit dem Carbonat des Metalles. Die Säure wurde durch Destillation eines Atomgewichts Rhodankalium mit 1 Atomgewicht Schwefelsäure, die mit ihrer 4fachen Gewichtsmenge Wassers verdünnt worden war und 1,0082 specif. Gewicht hatte, dargestellt. Wasserstoffsulfid und Cyanwasserstoffsäure, wenn sie sich dabei zugleich gebildet hatten, wurden von der Säure vor ihrer Anwendung in einem mit Papier bedeckten Gefässe abdunsten gelassen.

Rhodannatrium ist ein zerfliessliches Salz, welches nur in einem Exsiccator zum Krystallisiren gebracht werden kann, und dann in rhombischen Tafeln anschiesst. Es ist in Alkohol lös-

*) Poggend. Ann. LVI, 63.

lich und schiesst daraus besser an. Die Krystalle enthalten nur mechanisch eingeschlossene Feuchtigkeit.

Rhodanammonium schiesst auf ähnliche Weise in glänzenden Tafeln an und ist weniger zerfliesslich, wie das vorhergehende, aber es effloresciert leicht. Es ist löslich in Alkohol. Die Krystalle enthalten kein Wasser.

Rhodanbarium krystallisirt im Exsiccator in langen Nadeln, die, wenn man sie darin liegen lässt, verwittern, aber in der Luft zerfliessen. Sie lösen sich sowohl in Alkohol als auch in Wasser, und sie enthalten 2 Atome Wasser = 12,41 Proc. Das wasserfreie Salz kann geschmolzen werden, aber es wird braun und fängt an zersetzt zu werden. Beim Erkalten erstarrt es krystallinisch.

Rhodanstrontium schiesst im Exsiccator in warzenförmigen Massen an, die bald zu verwittern anfangen, aber in der Luft zerfliessen. Es ist löslich in Alkohol und enthält 3 Atome oder 20,88 Proc. Wasser, die es schwierig eher verliert als in einer Temperatur, worin es zwischen + 160° und + 170° anfängt zersetzt zu werden.

Rhodancalcium krystallisirt im Exsiccator schwierig und unregelmässig, und fängt darin an zu verwittern. Es zerfliesst in der Luft und löst sich in Alkohol. Enthält 3 Atome oder 25,46 Proc. Wasser, die es nicht eher verliert, als bis es bei + 170° anfängt zersetzt zu werden.

Rhodanmagnesium verhält sich auf ähnliche Weise. Enthält 4 Atome oder 33,57 Proc. Wasser.

Rhodanaluminium wird durch Auflösung von frischgefälltem Thonerdehydrat in warmer Rhodan-

wasserstoffsäure erhalten. Es zersetzt sich während der Abdunstung, gibt Rhodanwasserstoffsäure aus und setzt auf dem Glase Xanthanwasserstoffsäure ab. Der eingetrocknete Theil wird gummiähnlich und zuletzt trocken. Wasser löst daraus Rhodanaluminium auf und lässt ein Gemenge von Xanthanwasserstoffsäure und basischem Salz zurück. Porret's octaëdrische Krystalle von diesem Salz sind wahrscheinlich nichts anderes als Alaun gewesen.

Rhodanmangan verhält sich wie die Salze von Calcium und Magnesium. Es enthält 3 Atome oder 23,84 Proc. Wasser, zersetzt sich beim Erhitzen und lässt ein Gemenge von Schwefelmangan und Kohle zurück.

Rhodanzink ist dem vorhergehenden ähnlich, aber es löst sich schwieriger in Alkohol, aus dem es am besten krystallisirt erhalten wird. Die Krystalle sind wasserfrei. In kaustischem Ammoniak aufgelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, während von Zeit zu Zeit neues Ammoniak zugesetzt wird, schiessen glänzende weisse Krystalle an, die rhombische Prismen von 112°45′ sind, häufig durch Abstumpfung der scharfen Seitenkanten in sechsseitige Prismen verwandelt. Die Enden haben eine vierseitige Zuspitzung, ein Rhombenoctaëder ausweisend, dessen Flächen sich unter 156°10′ neigen. Die Verbindung enthält 1 Aequivalent Ammoniak oder 15,88 Proc., und wird durch Wasser gerade auf in Zinkoxyd und Rhodanammonium zersetzt.

Rhodankobalt löst sich mit rother Farbe auf, wird während der Concentrirung blau und zuletzt bräunlich, aber es bildet keine regelmässige Kry-

stalle. Das Salz scheint auf 2 Atome nur 1 Atom oder 4,87 Proc. Wasser zu enthalten, welches erst bei + 150° weggeht. Es löst sich in Ammoniak mit rothbrauner Farbe und gibt nach der Verdunstung eine braune Masse, gemengt mit blauen Krystallen, die in Alkohol löslich sind und Rhodankobaltammoniak zu sein scheinen.

Rhodannickel ist in Auflösung schön grün, bildet im Exsiccator einen Syrup, der am Ende zu einem gelblichen krystallinischen Pulver eintrocknet, welches sich in Wasser und in Alkohol auflöst, und auf 2 Atome Salz 1 Atom oder 4,86 Proc. Wasser enthält, welches erst bei + 150° daraus weggeht. In kaustischem Ammoniak aufgelöst gibt es eine blaue Lösung, die abgedunstet werden kann, wenn man von Zeit zu Zeit ein wenig Ammoniak zusetzt, und dann glänzende blaue Krystalle, welche auf 1 Atom Salz 2 Aequivalente oder 28,02 Proc. Ammoniak enthalten, in der Luft langsam verwittern und durch Wasser zersetzt werden unter Abscheidung von Ammoniak und Nickeloxyd.

Eisenrhodanür ist in Auflösung farblos, kann nicht in der Luft verdunstet werden, sondern wird roth und geht in Rhodanid über.

Eisenrhodanid ist der bekannte tiefrothe Körper, dessen Farbe eine Reactionsprobe für Rhodanverbindungen ausmacht. Es lässt sich nicht verdunsten ohne eine Zersetzung zu erleiden. Das Rhodan wird dabei zersetzt, es schlägt sich Eisenoxyd nieder, die Flüssigkeit verliert an Farbe und enthält dann Rhodanür und schwefelsaures Eisenoxyd. Es wird in Alkohol eben so leicht wie in Wasser zersetzt.

Rhodancadmium ist weniger leichtlöslich wie
die vorhergehenden Salze, und schlägt sich wäh-
end der Concentration in kleinen, farblosen, glän-
nden Krystallen nieder, die kein chemisch ge-
ndenes Wasser enthalten. In warmem kausti-
hen Ammoniak bis zur Sättigung aufgelöst fal-
en beim Erkalten glänzende weisse Krystalle nie-
er, welche aus 1 Atom Salz und 1 Aequiva-
nt = 13,05 Proc. Ammoniak bestehen. Mit
Vasser geben sie Cadmiumoxyd und neutrales
hodanammonium.

Rhodanwismuth wird am besten mit dem durch
mmoniak aus salpetersaurem Wismuth gefällten
xyd erhalten. Die Lösung ist pommeranzenroth
d setzt bald ein gelbes pulverförmiges basisches
lz ab. Wird die abgegossene rothe Flüssigkeit
rdunstet, so fällt Rhodanwismuth in Gestalt ei-
s dunkel orangerothen Pulvers nieder, welches
utrales wasserfreies Rhodanwismuth ist. Das
lbe basische Salz besteht aus $\mathrm{BiRh^3} + 4\ddot{\mathrm{B}}\mathrm{i} + 6\dot{\mathrm{H}}$,
er aus aus 27,96 Rhodanwismuth, 68,16 Wis-
uthoxyd und 3,89 Wasser. In frisch gefälltem
stande werden beide durch Wasser in Wismuth-
yd und Rhodanwasserstoffsäure zersetzt, aber
ch dem Trocknen geschieht diese Zersetzung
wierig und unvollständig.

Kupferrhodanür fällt aus einer gemengten Lö-
g von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwe-
aurem Eisenoxydul nieder, wenn man in die-
lbe eine Lösung von Rhodankalium tropft, in
stalt eines weissen körnigen Pulvers, welches
Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist.
s ist wasserfrei. Von concentrirten Säuren wird
es auf verschiedene Weisen zersetzt. Salpeter-

säure bildet schwefelsaures Kupferoxyd un
schwärzt es anfangs in Folge der Bildung vo
Rhodanid, wenn sie concentrirt ist. Concentrirt
Salzsäure löst es in der Wärme auf und aus de
Lösung schlägt sich dann Kupferchlorür nieder
Durch Schwefelsäure wird es in der Wärme zer
stört, es entwickelt sich schweflige Säure, wäh
rend schwefelsaures Kupferoxyd gebildet wird
Es löst sich in Ammoniak auf und Salzsäur
schlägt es daraus wieder nieder. Kaustisches Ka
verwandelt sich damit unter Abscheidung vo
Kupferoxydul in Rhodankalium.

Kupferrhodanid fällt in Gestalt eines sammet
schwarzen Pulvers nieder, wenn man eine con
centrirte Lösung von Kupferchlorid mit eine
ebenfalls concentrirten Lösung von Rhodankaliu
vermischt. Aus verdünnten Lösungen wird e
mit Rhodanür gemischt erhalten, in Folge de
grossen Neigung des Salzes zersetzt zu werden
Es ist ein wenig löslich in Wasser, so dass di
Flüssigkeit, aus der es sich abgesetzt hat, bräun
lich ist. Die Verbindung enthält kein Wasser
Es kann nicht mit Wasser gewaschen werden
weil es die Bildung von Rhodanür und die Ze
störung der Hälfte des Rhodans veranlasst, wo
bei sich ausser Blausäure und Schwefelsäure, auc
Rhodanwasserstoffsäure bildet. In trockner Ge
stalt gelinde erhitzt wird es leicht zersetzt. Bi
zur Sättigung in wenigem concentrirten kausti
schen Ammoniak aufgelöst und gemischt mit was
serfreiem Alkohol, fällt eine blaue Ammoniakver
bindung von 1 Atom Rhodanid und 1 Aequiva
lent oder 15,98 Proc. Ammoniak nieder, welch
von wenig Wasser mit blauer Farbe aufgelös

wird; aber durch mehr Wasser schlägt sich ein
ockiges, grünes basisches Rhodanid nieder, und
e Lösung enthält Rhodanammonium, mit wenig
gelöstem Kupfer. Bei der trocknen Destilla-
n gibt sie, unter anderen Producten, Krystalle
n Rhodanammonium.

Unterschwefligsaure Salze.

In der herauskommenden neuen deutschen Auf-
ge meines Lehrbuchs habe ich aus den bereits
. 93 angeführten Gründen vorgeschlagen, den
men der unterschwefligen Säure gegen *dithio-
ge Säure* zu vertauschen, und also die Salze
thionigsaure Salze, *Dithionite* zu nennen.

Ueber diese Salze ist eine sehr verdienstvolle
beit von Rammelsberg*) mitgetheilt wor-
, aus der ich hier die hauptsächlichsten Re-
tate anführen will. Die Formel derselben ist $\dot{R}\ddot{S}$.

Das Kalisalz ist zerfliesslich, aber es krystal-
irt im Exsiccator, und die Krystalle scheinen
chher ein wenig Krystallwasser zu verlieren,
geachtet der Gehalt an demselben anomal ist
d auf 3 Atome Salz nur 1 Atom oder 3,05
ocent beträgt, was bei + 200° daraus weggeht.
wird durch Erhitzen beim Ausschluss der Luft
noberroth und besteht dann aus $\dot{K}\ddot{S} + \acute{K}$, wor-
Alkohol das Schwefelkalium auszieht. Es
d keine Spur von schwefligsaurem Salz ge-
det.

Das *Natronsalz* schiesst in grossen, in der
ft vollkommen unveränderlichen rhombischen
ismen an, deren scharfe Seitenkanten durch
chen ersetzt werden, und welche an den En-
n schief abgestumpft sind. Es enthält 5 Atome

*) Pogg. Ann. LVI, 295.

oder 36,15 Proc. Wasser, schmilzt in seinem Krystallwasser und erstarrt langsam nach dem Erkalten. Völlig von seinem Krystallwasser befreit ist es wieder fest und gibt bei der trocknen Destillation ein wenig Schwefel, mit Zurücklassung eines braunen Gemenges von $\dot{Na}\ddot{S}$ und $\dot{Na}$[illegible]

Das *Ammoniumoxydsalz* ist zerfliesslich, aber es krystallisirt im Exsiccator in rhombischen Tafeln, die nicht verwittern, wenn man sie darin liegen lässt. Dieselben enthalten, gleichwie das Kalisalz, auf 3 Atome nur 1 Atom Krystallwasser, welches 3,88 Proc. ausmacht. Bei der trocknen Destillation gibt es Wasser, Ammoniak und ein Sublimat, welches aus unverändertem Salz besteht, gemischt mit schwefligsaurem und schwefelsaurem Ammoniak und ein wenig Schwefel.

Das *Barytsalz* und dessen Wassergehalt sind schon vorher bekannt gewesen. Bei der trocknen Destillation gibt es bei + 170° den grössten Theil des Wassers ab, welches darin enthalten ist (1 Atomgewicht). Darauf folgt Schwefel und der Rest von jenem, und beim Glühen bleibt eine gelbweisse, zusammengesinterte Masse zurück, welche von 3 Atomen $\dot{Ba}\ddot{S}$, 2 Atomen $\dot{Ba}\dddot{S}$ und 1 Atom $\acute{Ba}$ ausgemacht wird. 6 Atome Schwefel haben sich sublimirt. Da schwefligsaure Salze gewöhnlich durch Glühen zersetzt werden, so ist die Bildung hier unerwartet, aber sie lässt sich mit Sicherheit bei dem folgenden Salz darlegen.

Das *Strontiansalz* schiesst in grossen Krystallen an, so dass sich die abgedunstete Lösung desselben oft in einen einzigen Krystall verwan-

delt, der aber eine schwierig zu bestimmende Form hat. Es enthält 5 Atome oder 31,04 Proc. Wasser. Bei der trocknen Destillation verhält es sich wie das Barytsalz. Der geglühete Rückstand ist weiss und pulverförmig. Man kann daraus Schwefelstrontium mit Wasser ausziehen, und darauf löst Salzsäure daraus Strontianerde unter Entwickelung von schwefliger Säure auf und mit Zurücklassung von schwefelsaurer Strontianerde, die keine Spur von freiem Schwefel eingemischt enthält, zum Beweise, dass das schwefligsaure Gas nicht von der Zersetzung von dithioniger Säure herrührt.

Das *Kalksalz* und dessen Wassergehalt sind schon früher bekannt gewesen. Bei der trocknen Destillation scheint es ähnliche Producte zu geben, wie die vorhergehenden.

Das *Talkerdesalz* schiesst im Exsiccator in rechtwinkligen, vierseitigen Prismen an, die mit den Flächen eines Rhombenoctaëders zugespitzt sind. Die Krystalle sind klein und nicht glänzend genug um gemessen zu werden. Sie erhalten sich in der Luft und lösen sich leicht in Wasser. Alkohol fällt aus dieser Lösung nur eine concentrirtere Lösung des Salzes. Es enthält 6 Atome oder 43,95 Proc. Wasser, von dem bei + 170° nur die Hälfte weggeht. Bei der trocknen Destillation gibt es Wasser, Schwefel und schweflige Säure, und lässt einen halbgeschmolzenen Rückstand von schwefelsaurer und schwefligsaurer Talkerde, so wie freier Talkerde.

Mit dem Kalisalz bildet es ein Doppelsalz, welches unregelmässig krystallisirt und in der Luft

zerfliesst. Es besteht aus $\dot{K}\dddot{S} + \dot{M}g\dddot{S} + 6\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 24,74 Proc.

Das *Manganoxydulsalz* wird durch Fällung der Auflösung des Strontiansalzes mit schwefelsaurem Manganoxydul erhalten. Es zersetzt sich beim Abdunsten. Alkohol fällt nur eine concentrirtere Lösung.

Das *Zinksalz* wird ebenfalls während der Abdunstung zersetzt. Aber wird es in concentrirter Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss gemischt, so schlägt Alkohol daraus feine weisse Krystallnadeln nieder, welche auf 1 Atom Salz 1 Aequivalent Ammoniak, 16,25 Proc., enthalten. Es zersetzt sich durch Wasser unter Abscheidung von Zinkoxyd.

Das *Eisenoxydulsalz* zersetzt sich etwas während der Verdunstung, aber man erhält es doch in kleinen grünen Krystallen. Dieses und die beiden folgenden Salze werden am besten so wie das Mangansalz bereitet.

Das *Nickelsalz* schiesst in grünen Krystallen an, deren Form der des Talkerdesalzes ähnlich ist, und welche 6 Atome oder 38,64 Proc. Wasser enthalten. Bei der trocknen Destillation bleibt nur Schwefelnickel zurück. Wird das Salz in Ammoniak aufgelöst und die Lösung mit wasserfreiem Alkohol vermischt, so fällt ein blaues Krystallpulver nieder, welches, mit Alkohol gewaschen, ausgepresst und sogleich in ein verschlossenes Gefäss gebracht werden muss, weil es in der Luft schnell zerstört wird. Es besteht aus 1 Atom Salz, 2 Aequivalenten Ammoniak (= 19,72 Proc.) und 6 Atomen Wasser (= 31,01 Proc.)

Das *Kobaltsalz* ist in Lösung blau, aber es

gibt im Exsiccator rothe Krystalle, die ganz so wie das Nickelsalz zusammengesetzt sind.

Das *Bleioxydsalz* ist schon bekannt gewesen. Die Angabe, dass es sich bei + 100° schwärze, ist nicht gegründet. Wird es im Wasserbade völlig getrocknet, so verträgt es + 200°, ehe sich Merkmahle von Zersetzung zu zeigen anfangen.

Es löst sich in Lösungen der Salze von Alkalien und alkalischen Erden und gibt Doppelsalze, die aber keine Erhitzung vertragen.

Das *Kalidoppelsalz* schiesst nach hinreichender Verdunstung beim Erkalten in einer zusammenhängenden Masse von feinen seideglänzenden Nadeln an. Die Mutterlauge enthält immer einen Ueberschuss von dem Kalisalze. Aus der Lösung fällt Schwefelsäure nicht sogleich schwefelsaures Bleioxyd, sondern dies zeigt sich erst nach einer Weile, wo dann zugleich schweflige Säure frei und Schwefel abgesetzt wird. Durch Wasser erleidet das Salz eine partielle Zersetzung, wobei das Bleioxydsalz in glänzenden Krystallflittern abgeschieden wird. Es besteht aus $2\dot{K}\dddot{S} + \dot{Pb}\dddot{S} + 2\dot{H}$.

Das *Natrondoppelsalz* auf dieselbe Weise erhalten, ist dem Kalisalz ganz ähnlich und es ist auch eben so zusammengesetzt. Ein Salz von anderer Zusammensetzung s. Jahresb. 1843, S. 129.

Das *Ammoniumoxyddoppelsalz* krystallisirt in grossen, farblosen rhombischen Prismen, deren stumpfer Winkel = 140° ist, aber die stumpfen Seitenkanten sind durch Flächen abgestumpft, die die grössten Flächen der Krystalle sind, wodurch sie das Ansehen von vierseitigen, rechtwinkligen Tafeln erhalten. Das Salz löst sich leicht in Wasser, aber die Lösung trübt sich nach einer

Weiße und setzt Krystallflitter von Bleioxydsalz ab. In der Wärme fällt Schwefelblei daraus nieder. Das Salz besteht aus $2\dot{N}H^4\ddot{S} + \dot{P}b\ddot{S} + 3\dot{H}$; es enthält also 1 Atom Wasser mehr wie das Kalisalz.

Das *Barytdoppelsalz* wird nicht unmittelbar gebildet, aber es schlägt sich nach einigen Augenblicken nieder, wenn man eine Lösung des Bleisalzes in dem Kalisalze mit essigsaurem Baryt vermischt. Es bildet einen schweren kystallinischen Niederschlag.

Das *Strontiandoppelsalz* wird direct gebildet. Es krystallisirt nicht und Alkohol scheidet es nur als einen dicken Syrup ab.

Das *Kalkdoppelsalz* wird aus seiner Auflösung durch Alkohol in krystallinischen Körnern niedergeschlagen, welche aus $2\dot{C}a\ddot{S} + \dot{P}b\ddot{S} + 4\dot{H}$ bestehen.

Im Uebrigen gibt eine Lösung des Bleisalzes in dem Kalisalze einen weissen Niederschlag mit Quecksilberchlorid, und einen hellgrünen mit essigsaurem Kupferoxyd, der bald braun wird und sowohl Blei als auch Kupfer enthält.

Das *Quecksilberoxydsalz* hat für sich keinen Bestand, aber wohl in Verbindung mit anderen dithionigsauren Salzen. Diese werden erhalten, wenn man eine Lösung von einem dithionigsauren Salze mit alkalischer Basis in der Kälte auf Quecksilberoxyd wirken lässt. Dasselbe löst sich mit Erwärmung auf und das Salz setzt sich entweder beim Erkalten ab, oder es kann durch Alkohol niedergeschlagen werden.

Das *Kalidoppelsalz* schiesst in farblosen Pris-

men an, die sich im Sonnenlichte schwärzen. Seine Lösung wird nicht durch Jodkalium gefällt. Es besteht nach der Analyse aus $3\dot{H}g\dddot{S} + 5\dot{K}\dddot{S}$ ohne Wasser.

Das *Natrondoppelsalz* kann nicht krystallisirt erhalten werden, und Alkohol scheidet es als eine dickflüssige Masse ab.

Das *Ammoniumoxyddoppelsalz* ist dem Kalisalz ähnlich, aber es ist so leicht zersetzbar, dass es schwierig frei von eingemengtem Zinnober erhalten werden kann. Es besteht aus $4\dot{N}H^4\dddot{S} + \dot{H}g\dddot{S} + 2\dot{H}$.

Das *Kupferoxyddoppelsalz* wird erhalten, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd zu einer Lösung von Kaliumdoppelsalz setzt. Nach kurzer Zeit trübt sich das Gemisch und setzt einen schönen rothbraunen Niederschlag ab, der in der Kälte nicht durch Kali oder durch Ammoniak zersetzt wird. Er enthält sowohl Quecksilber als auch Kupfer, in Gestalt von Oxydul, und besteht aus $3\dot{H}g\dddot{S} + 5\dot{C}u\dddot{S}$.

Doppelsalze des Kupferoxydulsalzes. Vermischt man eine Lösung von dem Kalisalze mit einer Lösung von schwefelsaurem oder essigsaurem Kupferoxyd, so färbt sie sich grün, und setzt nach einer Weile einen gelben krystallinischen Niederschlag ab, der aus $\dot{K}\dddot{S} + \dot{C}u\dddot{S} + 2\dot{H}$ besteht, welcher sich aber leicht zersetzt und sich sowohl in der Flüssigkeit als auch während des Trocknens schwärzt. Er ist schwer löslich im Wasser. Kali scheidet Kupferoxydul daraus ab. Wird dieses Salz in einer Lösung des Kalisalzes aufgelöst und die Lösung mit Alkohol vermischt, so fällt

ein schwerer ölartiger Körper nieder, der bald zu einem weissen Salz erstarrt, welches in Wasser leichtlöslich ist, das Kochen verträgt und aus $3\dot{K}\ddot{S} + \bar{C}u\ddot{S} + 3\dot{\bar{H}}$ besteht.

Wendet man zu diesen Versuchen das Natronsalz an, so erhält man einen gelben Niederschlag, der nach Lenz (Jahresb. 1843, S. 130) = $2\dot{N}a\ddot{S} + 3\dot{C}u\ddot{S} + 5\dot{\bar{H}}$ ist. Wird dieser in dithionigsaurem Natron aufgelöst, so schlägt sich ein weisses Salz nieder, welches aus $3\dot{N}a\ddot{S} + \dot{C}u\ddot{S} + 2\dot{\bar{H}}$ besteht.

Unterphosphorigsaure Salze.

Wurtz*) hat einige unterphosphorigsaure Salze untersucht. Ich habe schon S. 41 angeführt, dass er gefunden hat, dass diese Salze nach der Formel $\dot{R}\dot{P} + 2\dot{\bar{H}}$ gebildet sind, so wie auch die Schlüsse, welche er in Rücksicht auf die Natur dieser Säure ziehen zu müssen geglaubt hat.

Die Salze mit Alkalien sind schwierig krystallisirt zu erhalten, sie zerfliessen in der Luft und oxydiren sich allmälig unter Bildung von phosphoriger Säure.

Das *Barytsalz* wird leicht durch Digestion von Phosphor mit Barythydrat oder auch selbst mit Schwefelbarium und Wasser erhalten. Im letzteren Falle ist es erforderlich, dasselbe mit ein wenig kohlensauren Bleioxyd zu schütteln, um es von Schwefelwasserstoff zu befreien. Nach der Verdunstung krystallisirt es in weissen Nadeln, die am leichtesten erhalten werden, wenn man die Lösung desselben in Wasser mit kleinen Portionen Alkohol nach einander vermischt, bis sie anfängt trübe zu werden, und sie sich dann selbst

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 318.

überlässt. Das Salz enthält 3 Atome Krystallwasser, welche 18,88 Proc. ausmachen, und wovon 1 Atom bei + 100° weggeht, die beiden übrigen aber können nicht eher abgeschieden werden, als bis das Salz durch die Hitze zersetzt wird. Legt man in die Lösung dieses Salzes ein Stück festes Kalihydrat, so entsteht beim Erwärmen eine Entwickelung von Wasserstoffgas, während sich ein weisser Niederschlag bildet, der phosphorigsaure Baryterde ist. Das Barytsalz löst sich in 3,5 Theilen kalten und in 3 Th. siedenden Wassers auf. Es ist unlöslich in Alkohol. In einem Wasser aufgelöst, welches die Säure im Ueberschuss enthält, und verdunstet, schiesst das Salz in quadratischen Tafeln an, welche 2 Atome $\dot{H}$ enthalten.

Das *Kalksalz* schiesst während einer langsamen Verdunstung in kleinen glänzenden, sechsseitigen Nadeln an, die sich in 6 Theilen kalten Wassers auflösen und nicht löslicher in siedendem sind. Sie verändern sich nicht in der Luft, und enthalten 2 Atome oder 20,94 Proc. Wasser, welches sich nicht abscheiden lässt.

Das *Bleioxydsalz* ist schwerlöslich in kaltem, aber leichter löslich in siedendem Wasser. Es schiesst in rechtwinklichen vierseitigen Prismen an, die oft zu grossen schönen Blättern zusammen wachsen. Es enthält 2 Atome Wasser = 10,65 Proc.

Mit Ueberschuss an Bleioxyd wird eine Flüssigkeit erhalten, die alkalisch reagirt, aber ein basisches Salz konnte nicht daraus abgeschieden werden. Basisches essigsaures Bleioxyd gibt keinen Niederschlag in der Auflösung des Salzes,

aber ein Gemenge von Bleioxyd mit der Auflösung des Bleisalzes bildet allmälig phosphorigsaures Bleioxyd, unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Oxalsaure Salze.

De la Provostaye *) hat die Krystalle der Oxalsäure, des neutralen, zweifach und vierfach oxalsauren Kali's und die derselben Salze von Ammoniumoxyd mit vieler Genauigkeit gemessen, beschrieben und gezeichnet, in welcher Beziehung ich nur auf seine Abhandlung hinweisen kann.

Chromsaure Salze.

H. Kopp **) hat einige chromsaure Salze untersucht.

Das *Natronsalz* wird erhalten, wenn man Chromoxyd mit seiner doppelten Gewichtsmenge salpetersauren Natrons glüht, dann die Masse auflöst, filtrirt und concentrirt. Beim Gefrirpunkte schiessen durchsichtige, hellgelbe Krystalle an, die vollkommen isomorph mit schwefelsaurem Natron sind, und welche, gleichwie dieses, 10 Atome (51,9 Proc.) Wasser enthalten. Bei der Wärme der Hand schmilzt dieses Salz, welches im Uebrigen zerfliesslich in der Luft ist. Wird das geschmolzene Salz bei + 30° abgedunstet, so setzt sich wasserfreies Salz daraus ab, welches nicht krystallisirt erhalten werden konnte. Es ist unlöslich in Alkohol.

Das *Ammoniumoxydsalz* schiesst aus einer ammoniakalischen Flüssigkeit in kleinen gelben nadelförmigen Krystallen an, die kein Krystallwasser enthalten und sich nicht in der Luft verändern. Beim Erhitzen werden sie mit Feuererscheinung zersetzt und lassen dabei grünes Oxyd zurück.

Das *Talkerdesalz* krystallisirt in grossen hell-

*) Ann. de Ch. et de Phys. IV, 453.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII, 97.

gelben Krystallen, die mit dem des schwefelsauren Salzes isomorph sind, und welche gleichwie dieses 7 Atome (46,4 Proc.) Krystallwasser enthalten. Ihr specif. Gewicht ist = 1,660.

Das *Zinkoxydsalz* schiesst in grossen topasgelben Krystallen an, die mit denen des schwefelsauren Salzes isomorph sind und welche 7 Atome Krystallwasser enthalten (40,5 Proc.). Ihr specif. Gewicht ist 2,096. Sie sind leicht löslich in Wasser und schmelzen beim gelinden Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Das wasserfreie Salz erhitzt sich stark, wenn man es mit Wasser übergiesst.

Das *Kupferoxydsalz* hat viele Neigung zu efflorosciren, aber es schiesst in der Flüssigkeit auch in durchsichtigen Krystallen an, die mit denen des Kupfervitriols isomorph sind und gleichwie diese 5 Atome (32,9 Proc.) Wasser enthalten. Ihr specif. Gewicht ist 2,262. Das wasserfreie Salz ist weiss, es erhitzt sich mit Wasser und wird dann grün.

Kaliumsalze. Jodkalium.

Ueber die Bereitung des Jodkaliums sind in der doppelten Absicht, dasselbe rein und möglichst wohlfeil darzustellen, vergleichende Untersuchungen über die Resultate der angegebenen Methoden von Eder*) und von Capaun**) angestellt worden. Ich muss auf diese Arbeiten verweisen.

Müller***) hat bemerkt, dass Salpetersäure ein so empfindliches Reagens für eine Einmengung von jodsaurem Kali im Jodkalium ist, dass 1 Th.

*) Pharmac. Centralblatt. 1842. S. 265 und 273.

**) Das. S. 741.

***) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 442.

Jodkalium, welches mit $\frac{1}{60000}$ jodsauren Kalis verunreinigt ist, deutlich gelb wird, wenn man es in 15000 Th. Wasser auflöst und die Lösung mit Salpetersäure vermischt.

Fluorkalium. H. Rose*) hat gezeigt, dass Fluorkalium bei seiner Krystallisation aus Wasser sowohl mit als auch ohne Krystallwasser erhalten werden kann. Er stellt verschiedene Betrachtungen über die Frage an, ob die bei der Auflösung der Haloidsalze in Wasser lange Zeit vertheidigte Idee richtig sei, dass sie sich nämlich durch dasselbe in salzsaure Oxydsalze verwandeln, gleichwie die Superchloride der elektronegativen Grundstoffe offenbar durch Wasser in Säuren verwandelt werden. Er hat dabei bemerkt, dass in diesen letzten Fällen stets Wärme entsteht, die die neue chemische Verbindung ausweist, dass sich aber bei der Auflösung von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium, welche kein Wasser binden, in Folge des Uebergangs des Salzes aus dem festen in den flüssigen Zustand die Temperatur erniedrigt. Die Chlorüre, welche Wasser in Gestalt von Krystallwasser binden, entwickeln dabei, gleichwie andere Salze, Wärme; aber bei der Auflösung des wasserhaltigen Salzes entsteht Kälte. Hiervon machte jedoch das Fluorkalium eine Ausnahme, da es unbekannt war, dass dieses zerfliessende Salz, welches während fortgesetzter Verdunstung in der Form des Chlorkaliums anschiesst, Krystallwasser bindet. Als Rose eine solche Lösung Krystalle absetzen liess, und zur Herausnahme derer, welche sich gebildet hatten, die warme Mutterlauge

*) Poggend. Ann. LV, 556.

abgoss, erstarrte dieselbe zu einer Masse, welche aus langen strahligen Krystallen bestand, die wasserhaltiges Salz waren. Dieselbe Verbindung erhielt er durch Vermischung einer etwas concentrirten Lösung von Fluorkalium mit Alkohol. Die Untersuchung derselben ergab, dass sie 4 Atome = 38,34 Proc. Wasser enthalten.

Cyankalium.

Liebig*) hat folgende Vorschrift zur Bildung von Cyankalium gegeben. 8 Theile wasserfreies Cyankalium werden mit 3 Th., oder ungefähr mit einem gleichen Atomgewicht, feingeriebenen wasserfreien kohlensauren Kali's gemengt und das Gemenge auf einmal in einen vorher erhitzten hessischen Tiegel geschüttet, den man dann stärker bis zum schwachen Rothglühen erhitzt und in dieser Temperatur erhält. Das Salz wird braun, geräth in Fluss und nimmt eine hellere Farbe an. Man nimmt von Zeit zu Zeit an dem Ende eines Glasstabes eine Probe davon heraus, und wenn diese in geschmolzenem Zustande farblos ist, wird die Masse vorsichtig ausgegossen, wobei das geschmolzene Salz allein herausfliesst und das abgeschiedene Eisen in Gestalt einer grauen Masse zurückbleibt.

Die ausgegossene Masse ist nun ein Gemenge von 5 Atomgewichten Cyankalium und 1 Atomgewicht cyansaurem Kali, entstanden durch den Sauerstoff des angewandten kohlensauren Kali's von dem sich die Hälfte auf Kosten des Eisencyanürs in Cyankalium und die andere in cyansaures Kali verwandelt hat.

Dieses Salz kann nun, ohne dass die Einmengung von cyansaurem Kali nachtheilig ist, zu den

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 285.

meisten Zwecken angewandt werden, zu denen Cyankalium erforderlich ist.

Was im Tiegel zurückgeblieben ist wird mit Wasser ausgezogen und die filtrirte Lösung mit Schwefeleisen digerirt, wodurch es in ein Gemenge von Schwefelkalium und Cyaneisenkalium verwandelt wird, aus dem man durch Krystallisation das letztere wieder erhalten kann.

Liebig glaubt, dass dieses Cyankalium mit grösserem Vortheil zur Bereitung der Cyanwasserstoffsäure angewendet werden könne, als Cyaneisenkalium, weil dieses, wenn es wie wir im Vorhergehenden, S. 89, gesehen haben dazu angewandt wird, nach seiner Berechnung nur $\frac{3}{5}$ von der Cyanwasserstoffsäure liefert, welche das Salz bilden könnte, wenn sich nicht die in Säuren unlösliche Verbindung absetzte.

Da es sich hier nur um einen öconomischen Vortheil handeln kann, so möchte dieser wohl nicht so gross sein, wenn er überhaupt einer ist. Das Cyankalium ist so wohlfeil, dass der Verlust, welchen man dadurch erleidet, dass zu der Quantität Blausäure, die man bereiten will, $\frac{1}{3}$ oder selbst $\frac{2}{3}$ mehr davon angewandt werden müssen, so wie die dazu erforderliche grössere Quantität Schwefelsäure wohl völlig durch die Kosten gedeckt werden, welche die Hervorbringung des Cyankaliums herbeiführt, nämlich durch den Verlust von fast 22 Procent Salz, welche Kohlensäure und Ammoniak, anstatt Cyanwasserstoffsäure, liefern, und von dem Theil des Salzes, der in dem Tiegel zurückbleibt und mit Arbeitskosten zu Gute gemacht werden muss. Hierzu kann man noch eine nicht unbedeutende Entwickelung

von Kohlensäuregas hinzufügen, welche vor sich gehen muss, während die Destillation geschieht, und mit welcher Blausäure abdunstet.

Liebig hat ferner auf das Cyankalium als das der kräftigsten Reductionsmittel, die die Chemie anwenden kann, aufmerksam gemacht. Schmilzt man Cyankalium in einem Tiegel, und wirft in das glühende Salz Eisenoxyd, Kupferoxyd u. s. w., so wird das Metall reducirt und das Cyankalium in cyansaures Kali verwandelt. Von den Oxyden des Zinns und Antimons erhält man auf diese Weise bei einer sehr schwachen Glühhitze angesammelte Reguli von diesen Metallen, von denen dann nichts durch die Hitze zerstreut wird. Dasselbe glückt auch mit den Schwefelverbindungen derselben, wodurch das Cyankalium in Rhodankalium verwandelt wird.

Er gibt ferner an, dass das Cyankalium als chemisches Scheidungsmittel angewandt werden kann, und führt als Beispiel eine Methode an, um Nickel und Kobalt zu scheiden, die sich auf die Eigenschaft der Doppelcyanüre dieser Metalle mit Kalium gründet, dass, wenn die saure Auflösung der Metalle mit Cyankalium vermischt wird, bis sich das Gefällte wieder aufgelöst hat, das Kaliumdoppelcyanür durch gelinde Digestion in Kaliumkobaltcyanid übergeht, welches nicht durch Säuren gefällt wird, während sich dagegen das Doppelcyanür von Nickel zersetzt unter Fällung von Cyannickel. Ein geübtes Auge entdeckt leicht, dass dieses in der Wirklichkeit bei Analysen noch nicht versucht worden ist, wobei ausserdem je nach der ungleichen relativen Quantität der Metalle verschiedene Methoden befolgt werden müs-

sen, und dass sie mit Schwierigkeiten und Unsicherheiten verknüpft sind, die bei der gewöhnlichen Methode mit Ammoniak und Kali nicht in demselben Grade stattfinden.

Er hat diese Untersuchungen in seinem Laboratorium von Haidlen und Fresenius*) weiter verfolgen lassen. Dadurch hat es sich gezeigt, dass die zur Bereitung von Cyankalium angewandten Salze absolut frei von Schwefelsäure sein müssen, weil das Salz im entgegengesetzten Fall Schwefelkalium enthält, und dass die Bereitung nicht in einem hessischen Tiegel geschehen darf, weil dadurch das Salz mit kieselsaurem Kali verunreinigt wird, sondern die Bereitung muss in einem eisernen Tiegel geschehen. Ausserdem durchdringt das Salz im Schmelzen leicht den Thontiegel.

Die Anwendung des erhaltenen Salzes als Fällungsmittel bietet verschiedene Schwierigkeiten dar, die in aufgelöster Form dadurch entstehen, dass sich die darin enthaltenen $21\frac{3}{4}$ Proc. cyansauren Kali's in kohlensaures Kali verwandeln unter Bildung von freiem Ammoniak in der Flüssigkeit, in Folge dessen sich die Reactionen derselben mit denen des Cyankaliums vermischen. Daher werden die neutralen Salze der alkalischen Erden dadurch gefällt, was durch reines Cyankalium nicht stattfindet. Sie haben die Reactionen dieser Lösung mit einem grossen Theil der Metalle untersucht. Aus Bleisalzen erhielten sie nur kohlensaures Bleioxyd. Bei den Versuchen mit Eisen fanden sie, dass frisch gefälltes

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLIII, 129.

Schwefeleisen schwierig und nur in geringer Menge davon aufgelöst wird, aber leicht, wenn man kaustisches Kali zusetzt. Beim Nickel fanden sie, dass sich der Niederschlag mit diesem Salz leicht wieder mit gelber Farbe auflöst, und dass Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure, welche das Cyankalium zerstören, Cyannickel ausfällen, aber dass die Fällung *niemals* vollständig ist, auch wenn man das Gemisch erwärmt. Schwefelnickel löst sich beim Erwärmen leicht in Cyankalium auf; die Lösung ist farblos; Essigsäure entwickelt daraus Wasserstoffsulfid und Cyanwasserstoffsäure, sie schlägt aber kein Cyannickel nieder. Ein Zusatz von einer Mineralsäure fällt es dagegen sogleich.

Cyansaures Kali.

Liebig*) hat ausserdem eine sehr einfache Methode angegeben, um cyansaures Kali aus diesem Salz zu bereiten, welche darin besteht, dass man es in einem hessischen Tiegel schmilzt, und dann frisch geglühete Bleiglätte einträgt, so lange als diese reducirt wird, worauf man die Hitze verstärkt, so dass das reducirte Blei zusammenschmilzt. Dann wird die geschmolzene Masse ausgegossen, zu Pulver gerieben und auf die gewöhnliche Weise mit Spiritus ausgekocht, so lange die Abkochung beim Erkalten noch Krystalle von cyansaurem Kali gibt.

Natriumsalze. Tetrathionsaures Natron.

Fordos und Gelis**) geben folgende Bereitungsmethode des von ihnen entdeckten neuen Salzes, des tetrathionsauren Natrons, an. Man löst 2 Atomgewichte dithionigsaures Natron in

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 289.

**) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 406.

Wasser auf und setzt zu der Lösung 1 Aequivalentgewicht Jod, welches sich auflöst ohne das Salz zu färben. Man braucht nicht zu wiegen und trifft leicht den richtigen Punkt, wenn man das Jod in kleinen Portionen nach einander zusetzt, so lange die Lösung nicht dadurch gefärbt wird. Das Jod vereinigt sich, wie bereits S. 37 angegeben worden ist, mit dem einen Atom Natrium, dessen Atom Sauerstoff, nebst 1 Aequivalent dithioniger Säure mit dem Aequivalent dithioniger Säure in dem anderen Atom von dem Salze zusammentreten, und man erhält eine Auflösung von 1 Atom Jodnatrium, gemengt mit 1 Atom tetrathionsaurem Natron. Auf ähnliche Weise kann man aus anderen dithionigsauren Salzen entsprechende Gemenge von Iodür und tetrathionsaurem Salz bereiten. Sie haben nicht angeführt, wie diese Salze geschieden werden, oder ob das Natronsalz in Alkohol löslich oder unlöslich ist, in welchem letzteren Falle dasselbe durch Alkohol von dem Natriumjodür dürfte geschieden und in fester Form erhalten werden können. Bei längerer Aufbewahrung setzen sich die Bestandtheile in der Lösung um, das Natron sättigt sich mit Schwefelsäure, schweflige Säure wird entwickelt und Schwefel niedergeschlagen. Diese Metamorphose findet sehr rasch statt, wenn man die Flüssigkeit aufkocht.

Phosphorsaures Natron.

Malaguti*) hat auf eine unrichtige Berechnung des Wassergehalts im krystallisirten phosphorsauren Natron aufmerksam gemacht. Bekanntlich verliert es beim Glühen über 64 Procent.

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 51.

Clarke fand 64,15 Proc. und Malaguti 64,25 Proc. Dies beträgt nicht 25, sondern 27 Atome, die in Procenten 64,482 ausmachen. — Beim Verwittern verliert es 62 bis 62,5 Proc. 62,1 entsprechen 26 Atomen. Daraus folgt, dass die bisher angenommenen Atomzahlen, 24 beim Verwittern und 25 beim Glühen, auf 26 und 27 erhöht werden müssen.

Essigsaures Natron.

Anthon*) hat angegeben, dass ein während freiwilliger Verdunstung angeschossenes essigsaures Natron mehr Krystallwasser enthält, wie das, was sich beim Erkalten einer in der Wärme concentrirten Auflösung absetzt. In dem bei freiwilliger Abdunstung angeschossenen fand er 49,8 Proc. Krystallwasser; 49,6 entsprechen 9 Atomen. Das andere enthielt 40,11 Proc. was 6 Atomen entspricht. In wie fern sich die Krystalle durch ihre Form unterscheiden, ist nicht angegeben worden.

Lithion. Kohlensaures.

Wittstein**) hat bei der Bereitung des kohlensauren Lithions, welche am besten durch Fällung einer concentrirten Lösung von Chlorlithium mit conç. kohlensaurem Ammoniak geschieht, die Bemerkung gemacht, dass die Fällung nur unbedeutend stattfindet, wenn das Ammoniaksalz Sesquicarbonat oder Bicarbonat ist, und dass man deshalb das Ammoniaksalz in 5 Th. heissen Wassers auflösen müsse, um dadurch den Ueberschuss an Kohlensäure auszutreiben. Besser würde es dann wohl in jeder Hinsicht sein, dasselbe in einer geringeren Quantität Wassers aufzulösen, welches mit der zur

*) Buchn. Repert. Z. R. XVI, 347.
**) Buchn. Repert. Z. R. XXVIII, 30.

Sättigung der Kohlensäure erforderlichen Menge kaustischen Ammoniaks versetzt worden ist, wodurch man eine so concentrirte Lösung erhält, als man nur wünscht. Alles Lithion wird nicht niedergeschlagen, aber das nicht gefällte wird wieder gewonnen, wenn man die Flüssigkeit abdunstet und den Rückstand glüht, in Gestalt von Chlorlithium. Der Niederschlag wird mit Alkohol von 80 Proc. gewaschen. Es bildet ein äusserst feines und lockeres weisses Pulver.

Bariumsalze. Tetrathionsaurer Baryt.

Fordos und Gelis*) bereiten tetrathionsauren Baryt auf folgende Weise: Sie bereiten zunächst dithionigsauren Baryt dadurch, dass eine concentrirte Lösung von dithionigsaurem Natron mit einer ebenfalls concentrirten Lösung von neutraler essigsaurer Baryterde vermischt wird, welche so lange hinzugefügt wird, als noch ein Niederschlag dadurch entsteht. Dann wird die Flüssigkeit mit Alkohol verdünnt und der Niederschlag mit wasserhaltigem Alkohol gewaschen, bis daraus das essigsaure Natron und das überschüssig zugesetzte Barytsalz entfernt sind. Darauf wird er durch Pressen von Alkohol befreit, mit einer kleinen Menge Wassers zu einem dünnen Brei angerührt, und dieser mit kleinen Portionen Jod nach einander gemischt, bis die Flüssigkeit anfängt, Merkmale von Färbung durch Jod zu zeigen. Im Anfange löst sich das Salz sehr rasch auf, aber am Ende erstarrt alles zu einer Masse, aus welcher der Jod-Ueberschuss und das Jodbarium mit starkem Alkohol ausgewaschen werden, bis das Durchgehende kein Jodbarium mehr aufgelöst enthält.

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 489.

Der Rückstand wird durch Pressen von Alkohol befreit und getrocknet, worauf man ihn in sehr wenig Wasser auflöst, die Lösung filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlässt, wobei er anschiesst. Man kann die Lösung auch mit Alkohol vermischen, bis sie gerade anfängt gefällt zu werden, worauf sich dann nach 12 Stunden schöne farblose Krystalle daraus abgesetzt haben. Die Form derselben ist nicht angegeben worden. Das Salz schmeckt bitter, verändert sich nicht in trockner Luft, aber es färbt sich in feuchter Luft allmälig gelb. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, aber wenig löslich in Alkohol. Das Salz besteht aus $\dot{Ba} S^4 O^5 + 2\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 9,05 Procent.

Wird die Lösung dieses Salzes mit den Sulfaten anderer Basen vermischt, so schlägt sich schwefelsaurer Baryt nieder, und in der Lösung bleibt das tetrathionsaure Salz der angewandten Base zurück. Diese können nur schwierig concentrirt werden, weil sie keine Erwärmung vertragen, aber man kann sie, gleichwie das Barytsalz durch Alkohol abscheiden.

Bisulfat von Baryterde.

Ich habe gefunden, dass sich geglühete schwefelsaure Baryterde, wenn man sie mit Schwefelsäure übergiesst und damit gelinde digerirt, in feine körnige Krystalle verwandelt, die aus $\dot{Ba}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S}$ bestehen und durch Wasser sogleich zersetzt werden. Wenn die davon abgegossene Schwefelsäure langsam Feuchtigkeit anzieht, so schiessen daraus seideglänzende Nadeln an, welche $\dot{Ba}\dddot{S} + \dot{H}\dddot{S} + 2\dot{H}$ sind.

Bisulfat von Kalkerde.

Wird geglüheter Gyps auf ähnliche Weise mit

Schwefelsäure behandelt, so verwandelt er sich ebenfalls in Krystalle, die etwas grössere Körner bilden, und welche aus $\dot{C}a\ddot{S} + \dot{H}\ddot{S}$ bestehen. Diese sauren Salze werden augenblicklich durch Wasser zersetzt, welches den Ueberschuss an Säure auszieht.

Thonerdesalze. Alaun. Hertwig*) hat die verschiedenen Wassergehalte untersucht, mit denen der Alaun in ungleichen Verhältnissen verbunden sein kann. Krystallisirter Alaun verwandelt sich, wenn man ihn mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst und 14 Tage lang damit in einer verschlossenen Flasche stehen lässt, in eine kleisterartige Masse. Giesst man dann Wasser hinzu, so erhitzt sich die Masse sehr stark und erstarrt. Löst man die Masse in siedendem Wasser auf, so scheidet die Lösung beim Erkalten ein Krystallmehl aus, welches, wenn man es nach der Abscheidung in siedendem Wasser löst, octaëdrische Krystalle geben soll, die jedoch nicht mehr als 32,741 Procent oder 14 Atome Wasser enthalten. Dieser Versuch ist von Heintz wiederholt worden, der ihn in Allem richtig fand, ausser im Wassergehalt, der = 24 Atome gefunden wurde, wie in gewöhnlichem Alaun.

Löst man Alaun in warmer Schwefelsäure und erhitzt man die Lösung so, dass Wasser weggeht, so fällt nachher der Alaun in Gestalt eines körnigen Mehls daraus nieder, dessen Abscheidung man durch Zusatz von mehr concentrirter Schwefelsäure befördern kann. Das so abgesetzte Salz enthält 9,4 Proc. Wasser, was 3 Atomen ent-

*) Poggend. Ann. LV, 99 und 231.

spricht. Es besitzt dieselbe Schwerlöslichkeit in Wasser, wie das pharmaceutische Praeparat: Alumen exsiccatum oder ustum. — Wird krystallisirter Alaun in seinem Krystallwasser geschmolzen und bei + 100° so lange erhalten, als er noch an Gewicht verliert, so verliert er 18,95 Procent und verwandelt sich in eine klare glasartige Masse, die jetzt 14 Atome chemisch gebundenes Wasser enthält. Wird der Versuch bei + 120° fortgesetzt, so verliert er 36,094 Proc. Wasser, und das, was dann zurückbleibt, enthält 5 Atome Wasser. Er verliert darauf kein Wasser mehr, als bis die Temperatur über + 160° gestiegen ist, und erhält man ihn bei + 180°, bis er in dieser Temperatur nichts mehr verliert, so beträgt der Verlust 43,5 Proc., und der Rückstand enthält dann nur noch 1 Atom Wasser, von dem, wenn man den Versuch fortsetzt, bei + 200° die Hälfte weggeht, so dass eine Verbindung von 2 Atomen Salz mit 1 Atom Wasser zurückbleibt.

Beryllerdesalze.

v. Awdejew *) hat die Zusammensetzung verschiedener Berylliumsalze untersucht. Ich habe schon angeführt, dass diese Untersuchung die Entdeckung eines anderen Atomgewichts des Berylliums, als wie wir vorher angenommen hatten, veranlasst hat. *Chlorberyllium*, aus Wasser angeschossen, bildet eine krystallinische Masse, die 4 Proc. Wasser enthält.

Fluorberylliumkalium in Schuppen angeschossen, ist nach seinen Versuchen wasserfrei und besteht aus $3KFl + GFl^3$.

---

*) Poggend. Ann. LVI, 102.

Krystallisirte *schwefelsaure Beryllerde* ist ein leicht lösliches Salz, welches am besten bei freiwilliger Verdunstung anschiesst. Die Krystalle werden zuweilen ziemlich gross und bilden Quadratoctaeder, deren Endkanten einen Winkel von 122° ausmachen und deren Seitenkanten schwach abgestumpft sind. Das Salz röthet Lackmuspapier, wie dies die Salze der eigentlichen Erden im Allgemeinen thun. Es gibt bei der Verdunstung bis zur Trockne eine weisse Salzmasse. Bei stärkerer Erhitzung bläht es sich wie Alaun auf, und in strenger Glühhitze verliert es die Säure, und lässt die Beryllerde in einem in Säuren schwer löslichen Zustande zurück. Die Formel des krystallisirten Salzes ist $= \ddot{G}\dddot{S}^3 + 12\dot{H}$, und das Krystallwasser beträgt dann 40,56 Proc.

Die Beryllerde gibt, wie schon aus älteren Versuchen bekannt ist, drei basische Salze mit Schwefelsäure. Wird eine concentrirte Lösung des vorhergehenden Salzes mit Beryllerdehydrat gesättigt, filtrirt und verdunstet, so erhält man ein gummiähnliches Salz, welches nach dem neuen Atomgewicht aus $\ddot{G}\dddot{S}$ besteht. Verdünnt man dieses Salz in concentrirtem Zustande mit Wasser, so theilt es sich in ein Salz, welches in Wasser löslich ist, und in ein basisches, welches niederfällt. Das erstere ist $= \ddot{G}\dddot{S}^2$ und das letztere $= \ddot{G}^2\dddot{S}$.

Vermischt man eine Lösung des neutralen Salzes mit schwefelsaurem Kali, was etwas weniger beträgt als ein gleiches Atomgewicht, löst das Gemenge in Wasser auf und verdunstet die Lösung, so setzt sich daraus nach einer gewissen Concentration, wenn man die Flüssigkeit

einige Tage lang stehen lässt, eine Salzkruste ab, die das Doppelsalz ist. Dasselbe verträgt keine zu weit getriebene Verdunstung, weil sich die Salze sonst wieder trennen. Es löst sich sehr schwierig und langsam in kaltem Wasser, und man kann daher mit diesem leicht die Mutterlauge davon abwaschen. Aufs Neue aufgelöst kann es unzersetzt wieder krystallisirt werden. Die Erde und das Alkali enthalten darin gleichviel Sauerstoff, und es besteht aus $3\dot{K}\dddot{S} + \dddot{\bar{G}}\dddot{S}^3 + 6\dot{\bar{H}}$. Der Wassergehalt darin beträgt 11,4 Proc.

Ceriumsalze. Beringer*) hat verschiedene Ceriumsalze untersucht, aber da sie alle Gemenge mit Salzen von dem damals noch unbekannt gewesenen Didymium gewesen sind, so halte ich es für zwecklos, einen Auszug daraus mitzutheilen. Er fand, dass schwefelsaures Ceriumoxydul ein schwerlösliches Doppelsalz auch mit schwefelsaurem Natron und mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd gibt, welche jedoch am besten durch Erwärmung des Gemisches ausgefällt werden und doch immer Cerium in der Lösung zurücklassen. Sie können dann in reinem Wasser aufgelöst und umkrystallisirt werden. Das Natronsalz besteht aus $\dot{Na}\dddot{S} + 2\dot{Ce}\dddot{S} + 3\dot{\bar{H}}$. Das Ammoniumoxydsalz ist ziemlich leicht löslich und schiesst in stumpfen Rhomboëdern von rosenrother Farbe an.

Mosander**) hat gezeigt, dass die Salze des Ceroxyduls farblos sind, und dass der Stich ins

---

*) Annal. d. Ch. und Pharm. XLII, 138.

**) Förhandl. vid de Skand. naturforskarnes möte i Stockholm 1832, p. 387.

Rothe, den man daran gefunden hat, eingemengtem Didymsalz angehört.

Schwefelsaures Ceroxyd wird erhalten, wenn man das reine Oxyd in concentrirter Schwefelsäure bis zur Sättigung auflöst. Es ist nach dem Trocknen schön gelb, und diese Farbe wird beim gelinden Erhitzen anfangs brandgelb und nachher zinnoberroth, was jedoch beim Erkalten wieder in Gelb zurückkehrt. Das Salz löst sich mit rothgelber Farbe in einer kleinen Quantität Wassers auf, aber wird diese Lösung bis zum Kochen erhitzt, so setzt sich das Salz in Gestalt einer halbdurchsichtigen, weichen, zähen und sehr klebenden Masse ab. Verdünnt man die concentrirte Lösung mit kaltem Wasser, so wird sie hellgelb, und es scheidet sich bald darauf ein schwefelgelbes Pulver ab, welches ein basisches Salz ist, das 2500 Th. Wasser zu seiner Auflösung bedarf.

Das *Doppelsalz mit Kali* ist vollkommen unlöslich in Wasser, welches mit schwefelsaurem Kali gesättigt ist. Bei seiner Wiederauflösung in Wasser setzt es eine Portion basisches Salz ab.

Das Ceroxydhydrat löst sich bei der Behandlung mit verdünnten Säuren nicht auf, aber es nimmt einen Theil von der Säure auf und verwandelt sich damit in ein basisches Salz. Nur wenn das Ceroxydhydrat Lanthanoxyd oder Didymoxyd enthält, so geht ein Theil von dem Ceroxyd in Gestalt von einem Doppelsalze mit in die Auflösung.

Lanthansalze. *Schwefelsaures Lanthanoxyd* wird neutral erhalten, wenn man Lanthanoxyd in verdünnter Schwefelsäure auflöst die Lösung zur Trockne

verdunstet und den Ueberschuss an Schwefelsäure durch gelinde Hitze daraus austreibt. Es ist wie alle reine Salze des Lanthans farblos. Wird dies Salz zu Pulver gerieben und in kleinen Portionen nach einander in Wasser von + 2° bis + 3° geschüttet, während man das Gefäss abkühlt, so dass die Temperatur, welche sich durch die Vereinigung des Salzes mit Wasser erhöht, nicht + 13° übersteigen kann, so löst sich das wasserfreie Salz in weniger als in 6 Theilen Wasser auf, und wenn sich die Temperatur nicht über + 13° erhöhen kann, so erhält sich die Lösung unverändert. Aber wird die Lösung bis zu + 30° erhitzt, so fängt das Salz an, sich in sternförmig gruppirten Krystallbüscheln abzusetzen und nach einigen Minuten ist die Flüssigkeit in Folge dieser Krystallisation fast ganz erstarrt. Auch wenn man die Flüssigkeit beim Beginn der Krystallisation abkühlt, so wird diese doch nicht dadurch gehemmt, sondern sie geht bis zu Ende fort. Wenn eine Lösung von + 12° bis + 14° an einem Punkt erwärmt wird, so dass hier die Krystallisation beginnt, so verbreitet sie sich auch durch den nicht erwärmten Theil. Dieses Salz enthält 3 Atome Krystallwasser, und die Erklärung dieses Verhaltens scheint darin zu liegen, dass bei der Auflösung des wasserfreien Salzes in kaltem Wasser ein Salz mit einem anderen Wassergehalt entsteht, welches leichter löslich ist. Aber in einer gewissen Temperatur geschieht die Umsetzung zu 3 Atomen, und hat sie einmal begonnen, so geht sie durch die ganze Flüssigkeit hindurch, wenn diese auch nicht die Temperatur besitzt, worin die Umsetzung beginnt.

Giesst man wenig Wasser auf das wasserfreie Salz, so erhitzt es sich damit, und man erhält dasselbe Salz. Wird eine verdünnte Lösung davon abgedunstet, so schiesst es allmälig daraus in kleinen sechsseitigen Prismen mit sechsseitiger Zuspitzung an. Es bedarf bei + 23° nicht weniger als 42½ Theile Wasser zu seiner Auflösung und bei + 100° ungefähr 115 Th. Diese Eigenschaft des Lanthansalzes, dass nämlich die Lösung desselben in kaltem Wasser durch Erwärmen gefällt wird, ist es, welche zur Trennung desselben von schwefelsaurem Didymoxyd angewandt worden ist. Das schwefelsaure Lanthanoxyd verliert in strenger Glühhitze die Hälfte seiner Schwefelsäure und lässt ein basisches Salz zurück.

Salpetersaures Lanthanoxyd ist ein zerfliessliches Salz, welches aus einer syrupdicken Lösung in grossen farblosen prismatischen Krystallen anschiesst. Beim gelinden Erhitzen verliert es sein Krystallwasser und schmilzt zu einem klaren Liquidum, welches zu einer klaren, glasähnlichen Masse erstarrt. In stärkerer Hitze verliert es auch Säure und erstarrt darauf emailweiss. In diesem Zustande, wo es ein Gemenge von basischem und von neutralem Salz ist, zeigt es die sonderbare Eigenschaft, dass es nach erfolgter Erstarrung zu einem voluminösen Mehl zerfällt, mit einer Decrepitation, welche Theile davon mehrere Zoll weit aus dem Tiegel wirft. In stärkerer Hitze, z. B. bei + 400° verwandelt sich das Salz ganz und gar in ein basisches, und zeigt dann diese Decrepitation nicht. In noch stärkerer Hitze wird es zersetzt mit Zurücklassung von

Oxyd. Das neutrale Salz löst sich leicht in Alkohol.

Die Vereinigungskraft des Lanthanoxyds ist so gross, dass kaustisches Ammoniak aus den Lösungen seiner Salze nur ein basisches Salz ausfällt, welches sich nicht auf einem Filtrum auswaschen lässt, sondern sich in reinem Wasser auflöst zu einer Milch, die durch das Papier geht, was sogleich stattfindet, wenn das Wasser siedend ist. Wird das basische Salz lange auf dem Filtrum gelassen, so zieht es Kohlensäure an, und dann geht das neutrale Salz durch mit Zurücklassung von kohlensaurem Lanthanoxyd.

Weinsaures Lanthanoxyd ist in kaustischem Ammoniak auflöslich.

Didymsalze.

Schwefelsaures Didymoxyd ist, was seine Bereitung anbetrifft, beim Didymoxyd erwähnt worden. Nach Wallmark's Messung scheint seine Krystallform dem triklinometrischen System anzugehören. Die Krystalle lösen sich ziemlich langsam in Wasser, aber sie bedürfen zu ihrer Auflösung nicht viel davon, ungefähr 5 Theile bei $+15^0$ bis $+20^0$. Das wasserfreie Salz löst sich rasch auf, wenn man es als Pulver in kleinen Portionen nach einander in Wasser einrührt. Die in der Kälte gesättigte Lösung setzt bei $+53^0$ das Salz in Krystallen ab, deren Menge sich mit der Temperatur vermehrt, so dass 1 Theil Salz im Sieden 50,5 Th. Wasser nöthig hat, um sich aufgelöst zu erhalten. Es verträgt gelindes Glühen ohne zersetzt zu werden. Nach einstündigem Weissglühen hat es $\frac{2}{3}$ von seiner Säure verloren. Es gibt mit schwefelsaurem Kali ein amethystrothes Doppelsalz, welches in einer gesättigten Lö-

sung von schwefelsaurem Kali vollkommen unlöslich ist.

Salpetersaures Didymoxyd ist zerfliesslich und krystallisirt schwierig. In Gestalt eines Syrups hat die Lösung eine schön rothe Farbe, die sich im reflectirten Lichte ins Blaue zieht. Das Salz kann nicht geschmolzen werden ohne viel von seiner Säure zu verlieren. Die erstarrte Masse zeigt nicht die Decrepitation des Lanthansalzes.

Manganoxydsalze. Lea *) hat Versuche über das Verhalten verschiedener Säuren zu Manganoxyd, $\dddot{Mn}$, angestellt, aber sie sind nicht so ausgeführt worden, dass hier mehr daraus angeführt zu werden verdient, als dass solche Salze mit mehreren, sowohl organischen als auch unorganischen Säuren wirklich existiren, dass deren Lösung oft roth ist, aber die Salze selbst zuweilen ungefärbt sind, und dass die Auflösung dieser Salze das Cyaneisenkalium mit grüner Farbe niederschlagen, so wie auch, dass Platinchlorid einen gelblichen Niederschlag geben soll.

Eisensalze. Cyaneisen. Posselt **) hat einige sehr interessante Versuche über Cyaneisen und dessen Verbindungen mit Cyanwasserstoffsäure mitgetheilt, welche bekanntlich in den elektronegativen Eigenschaften selbst die Cyanwasserstoffsäure übertreffen.

Wird eine Auflösung von Wasserstoffeisencyanür $= 2H\mathrm{Cy} + Fe\mathrm{Cy}$ mit Aether gemischt und umgeschüttelt, so fallen daraus feine weisse Schuppen nieder, so dass, wenn die Lösung etwas concentrirt war, die Masse breiförmig wird. Si

*) Silliman's Americ. Journ. XLII. 81.

**) Ann. d. Ch. und Pharm. XLII. 163.

kann dann auf ein Filtrum genommen werden und abtropfen, worauf man sie durch Waschen mit einem Gemenge von Alkohol und nicht zu wenig Aether von Wasser befreit, auspresst und rasch über Schwefelsäure im luftleeren Raume trocknet. Man erhält sie dann in Gestalt eines weissen Pulvers.

Die Bereitung dieser Verbindung ist mit Beihülfe von Aether so leicht, dass wenn man Kaliumeisencyanür in wenig Wasser auflöst, die Lösung durch Kochen wohl von Luft befreit und in einer angefüllten und verschlossenen Flasche erkalten lässt, dieselbe dann mit einer ebenfalls luftfreien Salzsäure im Ueberschuss vermischt und das Gemenge mit Aether schüttelt, das Wasserstoffeisencyanür sich auf dieselbe Weise abscheidet. Man scheidet darauf die Mutterlauge ab, löst den Niederschlag in wenig Alkohol, dem man ein wenig Schwefelsäure zusetzen kann, um alles Kalisalz völlig daraus abzuscheiden, filtrirt die syrupdicke Lösung, wenn sie trübe ist, schüttelt sie mit Aether und wäscht nach der angeführten Methode aus.

In diesem Fall hat der Aether nicht den geringsten Einfluss auf die Zusammensetzung des Wasserstoffeisencyanürs und vereinigt sich nicht damit; derselbe macht es nur unlöslich. Um es aus Wasser auszufällen ist nur sehr wenig Aether erforderlich, aber zur Abscheidung aus Alkohol bedarf es einer grösseren Menge.

Es ist weiss mit einem Stich ins Gelbe. Trocken erhält es sich in trockner Luft, aber durch Feuchtigkeit verwandelt es sich bald in Berlinerblau. Es verträgt im trocknen Zustande $+100^{0}$

ohne sein Gewicht zu verändern. Durch höhere Temperatur wird es getheilt in wasserfreie Blausäure, die weggeht, und in Eisencyanür, welches zurückbleibt. Hat die Luft Zutritt, so bleibt Berlinerblau zurück. Es ist leicht löslich in Wasser, wird aber allmälig in der Lösung zersetzt, so dass Eisencyanür niederfällt und Cyanwasserstoffsäure in der Flüssigkeit frei wird. Beim Zutritt der Luft geht dies rasch vor sich und mit Abscheidung von Berlinerblau. Es ist viel leichter löslich in Alkohol als in Wasser, und gibt damit eine farblose syrupdicke Lösung, die sich auch allmählig zersetzt, wenn man die Luft nicht davon abhält, und sogleich, wenn man sie bis zum Sieden erhitzt. Beim Verdunsten im luftleeren Raume über Schwefelsäure setzt sich das Wasserstoffeisencyanür in ziemlich harten, warzenähnlichen Krystallen ab.

Das Wasserstoffeisencyanid $= 3H\text{Cy} + Fe\text{Cy}$ setzt, wenn man es in Wasser auflöst und die Lösung kocht, unter Entwickelung von Cyanwasserstoffsäure ein leichtes, schönes, dunkelgrünes Pulver ab, welches so fein ist, dass es leicht durch's Filtrum geht. Diese grüne Verbindung verträgt $+ 200^{\circ}$ ohne zersetzt zu werden, aber zwischen $+ 230^{\circ}$ und $+ 240^{\circ}$ gibt sie ein wenig Cyan ab und verwandelt sich in Berlinerblau. Sie wurde durch die Analyse zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome	Berechn.
Eisen	33,44	2	33,83
Cyan	49,52	6	49,35
Wasser	16,58	3	16,78

$= Fe\text{Cy}^3 + 3\dot{H}$.

Bekanntlich fällt, wenn man Kaliumeisencyanid mit einer Lösung von Kieseleisenfluorid vermischt, Fluorkieselkalium nieder, während Eisencyanid in der Lösung zurückbleibt, als eine dunkel gelbbraune Flüssigkeit von zusammenziehendem Geschmack, welche durch freiwillige Verdunstung zwar concentrirt werden kann, die sich aber vor dem Eintrocknen in Berlinerblau verwandelt. Wir haben hier also das Eisencyanid in zwei bestimmt verschiedenen isomerischen Modificationen, entsprechend dem Verhalten des Cyans, welches dasselbe in mehreren anderen seiner Verbindungen zeigt. Diese Entdeckung von Posselt erklärt ein anderes Räthsel. Ich habe in der dritten deutschen Auflage meines Lehrbuchs der Chemie, Th. IV, S. 417, einer grünen in Schuppen angeschossenen isomerischen Modification von Doppelcyanüren erwähnt, welche dieselbe Zusammensetzung haben wie die gewöhnlichen, und welche nicht anders als durch Erhitzung bis zum Schmelzen in die gewöhnliche Modification zurückgeführt werden können, wobei aber ein Theil zerstört wird. Es scheint jetzt offenbar vorzuliegen, dass das Eisencyanür darin das Cyan in derselben isomerischen Modification enthält, wie in dem von Posselt analysirten Cyanid. Diese grünen Cyaneisenverbindungen verdienen, dass man ihnen eine grössere Aufmerksamkeit zuwendet, als dies bis jetzt geschah. Zu dieser Art von Verbindungen gehört auch die von Pelouze analysirte grüne Cyaneisenverbindung (Jahresb. 1840, S. 259).

Kaliumeisencyanid.

Posselt hat ferner auf die Schwierigkeit aufmerksam gemacht, welche bei der Bereitung des

Kaliumeisencyanids stattfindet, um ein reines krystallisirtes rothes Salz zu erhalten. Die Ursache davon liegt in der Einmengung der grünen Verbindung und er schreibt deshalb vor, bei der Bereitung dieses Salzes das Chlorgas in eine verdünnte Lösung von Kaliumeisencyanür bis zur völligen Zersetzung zu leiten, die Flüssigkeit dann in der Wärme zu verdunsten und, wenn sie bis zum Krystallisationspunkte gekommen ist, bis zum Sieden zu erhitzen und ein Paar Tropfen kaustischer Kalilauge zuzusetzen, wodurch die grüne Verbindung zersetzt und Eisenoxyd abgeschieden wird. Die hierzu nöthige Quantität Kalilauge darf nicht überschritten werden, weil dadurch auch das Cyanidsalz zersetzt werden würde. Darauf wird die Flüssigkeit filtrirt und zur Krystallisirung sehr langsam erkalten gelassen.

Cyaneisen für die Photographie. Herschel's Siderotypie.

J. Herschel *) hat gefunden, dass ein Papier, welches zuerst mit einer Lösung von citronensaurem Eisenoxyd in Ammoniak (Ammonio-citrate of iron, was jedoch ebensowohl $NH^4\overline{C} + Fe\overline{C}$ bedeuten kann) übergossen und getrocknet worden ist, und darauf in eine Lösung von rothem Cyaneisenkalium getaucht wird, ein photographisches Bild gibt, wenn man es einige wenige Augenblicke lang in eine Camera obscura bringt.

Aber wird das Papier, nachdem es mit citronensaurem Eisenoxyd überzogen worden ist, nicht mit der Cyanverbindung übergossen, sondern direct der Camera obscura ausgesetzt, so entsteht darauf eine kaum sichtbare Zeichnung, die hervorkommt, wenn man das Papier mit einer Lö-

*) Phil. Mag. XXI, 225.

sung von neutralem Goldchlorid übergiesst, aber nicht sogleich völlig scharf wird. Das Papier wird nach einigen Augenblicken dunkler, und die Zeichnung bekommt dann, um mich Herschel's Worte zu bedienen, eine Schärfe und Vollkommenheit in den Einzelheiten, dass sie durch Nichts übertroffen werden kann. — Herschel nannte dies anfangs *Chrysotypie*; inzwischen da er nachher fand, dass eine neutrale Silberlösung denselben Effect, zwar langsamer aber mit grösserer Intensität, hervorbringt, so nennt er es lieber *Siderotypie* (von σιδερος, Eisen). Der Versuch scheint in einer durch das Licht hervorgebrachten Reduction des Eisenoxydsalzes zu Oxydulsalz zu bestehen, welches darauf das edle Metall reducirt und dadurch zum Oxydsalz zurückkehrt. Es versteht sich, dass nach der Einwirkung des Lichts und nach dem Hervorkommen des Bildes das Salz aus dem Papier mit Wasser ausgezogen wird.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

Abich *) hat ein Salz von Eisenoxyd-Oxydul mit Schwefelsäure entdeckt und analysirt. Dasselbe wird auf folgende Weise erhalten: Man löst 16 Theile reines krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul in Wasser zu einer nicht gar zu schwachen Lösung auf, vermischt dieselbe mit einem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, erhitzt bis zum Sieden, setzt 1 Th. gewöhnliche starke Salpetersäure und eine concentrirte Lösung von 5 bis 6 Th. Alaun hinzu. Darauf wird die Lösung im Wasserbade bei einer Temperatur verdunstet, die nicht +70° übersteigen darf. Während der Verdunstung scheidet

*) K. Vet. Akad. Handl. 1842. p. 5.

sich ein dunkelbraunes Krystallpulver ab, welches, nachdem die Mutterlauge davon wohl abgetropft ist, in gelinder Wärme in einem Wasser aufgelöst wird, welches mit Schwefelsäure stark sauer gemacht worden ist. Die Lösung wird dann langsam abgedunstet, wobei theils auf dem Boden und theils an der Oberfläche schwarze Krystalle gebildet werden, welche zu einer Kruste zusammenwachsen und von Zeit zu Zeit zu Boden sinken. Die Krystalle gehören dem regulären System an und bilden eine Combination des Octaëders und Hexaeders. Das Salz wird dann durch Waschen mit sehr starkem Alkohol von Wasser befreit und rasch getrocknet. Es besitzt eigentlich eine dunkelgrüne Farbe, die sich aber der schwarzen nähert. Die Krystallflächen haben fast Diamantglanz. In trockner Luft, z. B. in einer trocknen verschlossenen Flasche kann es aufbewahrt werden. Aber in gewöhnlicher Luft zieht es Feuchtigkeit an, wodurch es ein mattes Ansehen bekommt, bewirkt durch kleine Krystalle von $\ddot{F}e\ddot{S}$, welche seine Oberfläche bedecken. Es besteht aus $3\dot{F}\ddot{S} + 2\ddot{F}e\ddot{S}^3$, und die Krystalle enthalten 2 Atome Salz verbunden mit 9 Atomen Wasser, welches dann 15,94 Proc. beträgt. Der Versuch gab 14,16 Proc., und da 1 Proc. Wasser als von der in den Krystallen eingeschlossenen Mutterlauge herrührend angesehen werden kann, so enthält 1 Atom Salz 4 Atome Wasser. Abich bemerkt, dass dieses Salz nicht erhalten werden kann, wenn nicht ein kleiner Theil Eisenoxyd durch Thonerde vertreten wird, nach seiner Analyse 2,2 Proc. Thonerde gegen 17,65 Proc. Eisenoxyd. Daher wird der Alaun zugesetzt. Wird die Lösung des

Salzes in saurem Wasser gar zu schnell verdunstet, so wird dadurch die Bildung dieser Krystalle verhindert, und das Salz scheidet sich in glänzenden, Schuppen ab, die einen geringeren Wassergehalt haben. Dies kann vermieden werden, wenn man bei der Wiederauflösung des gefällten Salzes in saurem Wasser $\frac{1}{16}$ vom Gewicht des angewandten Eisenvitriols krystallisirten schwefelsauren Kupferoxyds zusetzt, von dem jedoch nachher nichts in die Krystalle eingeht.

Wackenroder*) hat gezeigt, dass verschiedene Pflanzensäuren und deren Salze, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Schleimsäure, Chinasäure, die Gerbsäuren und Huminsäuren, sowohl frei als auch insbesondere mit Alkali verbunden, Eisenoxydsalze und Eisenchlorid reduciren zu einem Salz von Oxyd und Oxydul, theils mit theils ohne Beihülfe von Wärme.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kali. Eisenalaun.

Heintz**) hat Versuche über den Eisenalaun angestellt. Er bereitet ihn auf folgende Weise: 8 Theile krystallisirtes schwefelsaures Eisenoxydul und 2 Th. Salpeter werden in Pulverform sehr genau gemengt, mit $2\frac{1}{2}$ Th. concentrirter Schwefelsäure übergossen und gelinde erhitzt, bis jede Spur von entwickelter salpetriger Säure verschwunden ist, worauf man die Masse in ihrer 3 bis 4fachen Gewichtsmenge Wasser von + 70° bis 80° oder auch selbst darüber auflöst, die Lösung filtrirt und zum Krystallisiren hinstellt bei einer Temperatur, welche allmälig auf 0° sinkt, wobei das Salz in grossen Octaëdern anschiesst,

*) Archiv der Pharm. XXVIII, 194.

**) Poggend. Ann. LV, 333.

die noch grösser erhalten werden können, wenn man die Mutterlauge davon abgiesst. Diese Krystalle haben eine blass violette Farbe. Heintz vermuthet, dass das Salz, welches ich beschrieben habe, ein wenig Thonerde enthalten hätte, wodurch die Farbe verschwinde, oder auch, dass in seinem Salz eine Spur von Eisensäure enthalten sei, die dasselbe gefärbt hätte. Es ist klar, dass die Färbung des Salzes von der Bereitung abhängt, da auch das schwefelsaure Eisenoxyd-Ammoniumoxyd farblos und violett anschiesst.

Dieses violette Salz zeigt sich etwas verschieden von dem gewöhnlichen. Es wird schon durch die Wärme der Hand braun und feucht, und es scheint sich durch die Wärme allmählig zu verwandeln in 1 Atom von dem basischen Salz, welches aus $2\dot{K}\ddot{S} + \ddot{F}e\ddot{S}^2$ besteht, in 1 Atom $\ddot{F}e\ddot{S}^3$ und in 1 Atom Schwefelsäure, mit welcher Veränderung sein Verhalten zwischen $+80^0$ und $+100^0$ wohl übereinzustimmen scheint, weil in dieser Temperatur ein wenig Schwefelsäure davon abdunstet. Durch Wiederauflösung in Wasser wird nur ein kleiner Theil von dem octaëdrischen Salz wiedergebildet. Verdunstet man eine Lösung von diesem Salz, welches viel freie Schwefelsäure enthält, im Wasserbade, so scheidet sich bei einer gewissen Concentration ein weisses Pulver daraus ab, ganz so wie dies mit dem Alaun der Fall ist, und dasselbe enthält nur 3 Atome Wasser. Wird das saure Liquidum weiter verdunstet, so erhält man ein Salzpulver, welches mit der Säure durchtränkt ist. Wird diese abgeschieden, so hat man ein Salz welches nur 1 Atom Wasser enthält.

Dasselbe Salz ist Gegenstand einer Untersuchung von Anthon*) gewesen. Derselbe vermischte 7,8 Th. Eisenoxyd sehr genau mit 14,7 Th. concentrirter Schwefelsäure, vereinigte sie durch gelinde Erwärmung, setzte 8,72 Th. schwefelsaures Kali hinzu, und erhielt nach dessen Auflösung und nach der Verdunstung nicht allein den gewöhnlichen Eisenalaun in farblosen Octaëdern, sondern auch ein braunes, schwer lösliches Salz, welches nach seiner Berechnung eine sonderbare Zusammensetzung hatte; aber die Zahlen der Analyse stimmen vollkommen mit der Formel für das gewöhnliche $2\dot{K}\dddot{S} + \ddot{F}e\dddot{S}^2 + 6\dot{H}$ überein.

Uransalze. Die Salze des Urans sind bei den durch Peligot's Entdeckung veranlassten Untersuchungen mehrerer Chemiker über dieses Metall ebenfalls Gegenstand von genauen Versuchen gewesen. Peligot, Ebelmen, Rammelsberg, v. Wertheim und Delffs**) haben ihre Erfahrungen darüber mitgetheilt.

Der Umstand, dass das Uranoxyd mit Säuren vorzugsweise ein lösliches basisches Salz gibt, welches mit den neutralen Salzen anderer Basen Doppelsalze bildet, schien Peligot so anomal, dass er, wie schon im vorhergehenden Jahresberichte angeführt wurde, für das Oxyd ein Radical annahm, welches aus 2 Atomen Oxydul zusammengesetzt sei, aber welches dann nicht Oxydul sein sollte, sondern ein Körper in einer ganz eignen Modification, in welcher der Sauerstoff seine

---

*) Buchn. Rep. z. R. XXVI, 361.

**) Poggend. Ann. LV, 229. Die übrigen Abhandlungen sind beim Art. Uran citirt worden.

elektrochemische Natur verloren habe und dieselbe Rolle spielen solle, wie Stickstoff oder Wasserstoff in einem anderen zusammengesetzten Radical. Diese unchemische Ansicht zeugt mehr für eine Neigung, sich mit erdichteten Erklärungen zu helfen, wo scheinbare Schwierigkeiten entgegentreten, als für das Bestreben, sie zu erforschen. Hier ist inzwischen die Schwierigkeit nicht gross. Wer Kenntniss von der Zusammensetzung der Doppelsalze genommen hat, weiss sehr wohl, dass es welche gibt, worin sich beide Basen nicht auf demselben Sättigungsgrade mit der Säure befinden, und dass ein neutrales Salz von einer stärkeren Basis sich nicht so selten mit einem basischen Salz von einer schwächeren Basis zu einem Doppelsalz vereinigt. Ein Ueberblick auf die Verbindungen, die das Mineralreich darbietet, weist zahlreiche Beispiele davon nach. Inzwischen scheint auch Ebelmen, dessen analytische Versuche eine noch grössere Zuverlässigkeit haben, Peligot's sonderbare Meinung angenommen zu haben, die ich im Uebrigen in der folgenden Darstellung der Salze ganz bei Seite setze.

Ich habe schon, theils im vorigen Jahresberichte, S. 113, und theils in diesem, S. 135, die Erfahrungen angeführt, welche man über das Chlorür und Subchlorür vom Uran gemacht hat, und verweise hier darauf.

Salze von Uranoxydul.

Schwefelsaures Uranoxydul wird nach Peligot erhalten, wenn man eine concentrirte Auflösung von dem Chlorür mit Schwefelsäure vermischt, wodurch die Flüssigkeit erstarrt. Dunstet man dann die Salzsäure und das Wasser weg, so wird die Masse gallertartig, ehe sie eintrocknet. In

Wasser aufgelöst und verdunstet gibt sie grüne prismatische Krystalle. Peligot hat es in derselben unlöslichen Modification erhalten, wie ich (Jahresb. 1843, S. 119); er hält es für ein basisches Salz, aber er hat es nicht analysirt. Man erhält es auch, wenn das prismatische Salz mit einer hinreichenden Menge Wassers behandelt wird.

Das neutrale Salz besteht nach Peligot's Analyse aus $\ddot{U}\dddot{S}+4\dot{H}$. Ebelmen bereitet das Salz auf die Weise, dass er das grüne Oxyd, $\dot{U}\ddot{U}$, in einem Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure auflöst, die Lösung mit ein wenig alkoholhaltigem Wasser verdünnt, verschliesst und dem Sonnenlichte aussetzt. Das Oxydulsalz schiesst dann allmälig auf der Innenseite des Glases an in Folge der reducirenden Einwirkung des Sonnenlichts, bei welcher sich Aldehyd in der Flüssigkeit bildet. Dieses Salz wird bei der Wiederauflösung in Wasser zersetzt, neutrales Salz und freie Säure lösen sich in der Flüssigkeit auf, und ein graugrünes basisches Salz wird abgeschieden.

Ebelmen fand das so krystallisirte neutrale Salz zusammengesetzt aus $\ddot{U}\dddot{S}+2\dot{H}$, welches Wasser 14,34 Proc. ausmacht.

Bei der Vergleichung der Analysen von beiden zeigt sich, dass Peligot 29,7 und Ebelmen als Mittelzahl von 4 Versuchen 31,85 Schwefelsäure erhalten hat. Nach 4 Atomen Wasser würde das Salz nur 27,94 Proc. Schwefelsäure enthalten.

Rammelsberg bereitete das Salz auf dieselbe Weise wie Peligot. Die Krystalle waren achtseitige Prismen, gebildet aus einem rhombischen

Prisma von 118°38′, dessen Seitenkanten abgestumpft sind, gewöhnlich mit grösseren Flächen an den stumpfen Kanten. Die Zuspitzung mit den Flächen eines sehr stumpfen Rhombenoctaëders, deren scharfe Endkanten einen Winkel von 167°14′ *) bilden. Es ist unveränderlich in der Luft, wird aber, wie die vorhergehenden bemerkt haben, beim Auflösen in Wasser zersetzt, wenn nicht ein wenig Schwefelsäure zugesetzt wird. Concentrirte Schwefelsäure fällt es aus seiner Auflösung krystallinisch. Es verliert sein Wasser beim Erhitzen, aber es behält bei + 200° noch 1 Atom davon auf 2 Atome Salz. Rammelsberg's Analyse des krystallisirten Salzes stimmt ganz mit Peligot's Formel überein; er fand darin 27,2 bis 28,6 Schwefelsäure und 4 Atome Krystallwasser = 25½ Proc. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass bei der Bereitung, welche Ebelmen anwandte, und bei welcher viel überschüssige Schwefelsäure in der Flüssigkeit enthalten ist, ein Salz anschiesst, welches nur halb so viel Krystallwasser enthält, wie wenn es während der Verdunstung einer weniger sauren Lösung anschiesst.

Basisches schwefelsaures Uranoxydul.

Die Neigung dieses Salzes, durch Wasser in freie Säure und in ein basisches Salz zersetzt zu werden, ungeachtet die stärkste der bekannten Säuren darin enthalten ist, ist ein weniger gewöhnliches Verhalten, und weist bei beiden Oxydationsgraden des Urans wenig Neigung aus, neutrale Salze zu bilden.

---

*) Eine von dieser abweichende Form findet sich weiter unten nach De la Provostaye angegeben.

Rammelsberg bereitete das basische Salz durch Zersetzung des neutralen mit Wasser. Es ist ein blassgrüner, in Säuren löslicher Niederschlag. Es kann auch erhalten werden, wenn man in der sauren Auflösung des neutralen Salzes die freie Säure mit Ammoniak sättigt, ohne den ganzen Uranoxydulgehalt auszufällen. Es besteht nach seiner Analyse aus $\dot{U}^2\dddot{S} + 3\dot{H}$.

Ebelmen bereitete das Salz auf die Weise, dass er das neutrale krystallisirte Salz in schwachem Spiritus auflöste und die Lösung dem Sonnenlichte aussetzte. Er fand es zusammengesetzt aus $\dot{U}^2\dddot{S} + 2\dot{H}$. Es wurde durch viel Wasser zersetzt und beim Kochen damit geschwärzt. Hier hat einer von diesen Chemikern in der Bestimmung der Quantität des Uranoxyduls einen Fehler begangen, denn den Gehalt an Schwefelsäure haben beide fast gleich gross gefunden.

	R.	E.	At.	Ber.	$\dot{U} = 842{,}875$.
Uranoxydul	68,47	71,53	2	71,53	
Schwefelsäure	19,99	19,12	1	19,17	
Wasser . . .	11,54	9,35	2	9,30	

Oxalsaures Uranoxydul.

Oxalsaures Uranoxydul fällt aus der Lösung des Chlorürs nieder, wenn man Oxalsäure in dieselbe eintropft. Es ist ein grünlich weisses Pulver, welches sowohl in kaltem als auch in siedendem Wasser löslich ist. Es besteht aus $\dot{U}\bar{C} + 3\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 20,3 Proc.

Oxydsalze. Chlorid.

Peligot leitete trocknes Chlorgas über rothglühendes Uranoxydul. Sie vereinigten sich zu einem wenig flüchtigen, gelben, krystallinischen Körper, dessen Gas eine orangegelbe Farbe hatte. Die Verbindung zerfliesst an der Luft und besteht nach seiner Analyse aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Uranoxydul .	79,0	6	79,2
Chlor . . .	20,6	6	20,8,

$= \dot{U}Cl^5 + 2\ddot{U}$; sie ist also, wenn das Uranoxyd als eine Säure betrachtet werden kann, ein Uranacichlorid, analog denen, welche wir bereits von Wolfram und Molybdän kennen.

Da sich das Chlorid nicht aus Chlorür bildet, wenn man es in Chlorgas sublimirt, so scheint es nur in niedriger Temperatur isolirt existiren zu können, in welchem Fall das Verhalten des Chlorürs zu trocknem Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur, mit oder ohne Einfluss des Sonnenlichts, wohl untersucht zu werden verdiente.

Peligot hat das Doppelsalz analysirt, welches das Acichlorid mit Chlorkalium gibt. Die Formel dafür ist $KCl + \dot{U}^2Cl + 2\dot{H}$. Die rationelle Formel ist $= 3KCl + (\dot{U}Cl^5 + 2\ddot{U}) + 6\dot{H}$, oder dieselbe Formel, welche sich aus meiner Analyse desselben Salzes herleitet. In starker Glühhitze verwandelt es sich in geschmolzenes Chlorkalium, gemengt mit krystallisirtem Oxydul.

Nach einer ähnlichen Formel wurde auch das Ammoniumoxyd-Doppelsalz zusammengesetzt gefunden. Dasselbe schiesst aus einer syrupdicken Lösung in Rhomboëdern an.

Urancyanid. Das *Urancyanid* löst sich nach Versuchen von Fresenius*) unter Beihülfe von Wärme in einem Ueberschuss von Cyankalium mit gelber Farbe auf, und in dieser Lösung bewirken Säuren keinen Niederschlag.

Schwefelsaures Uranoxyd. *Schwefelsaures Uranoxyd* schiesst nach Ebel-

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 135.

men mit der Zeit aus einer syrupdicken Lösung an. Die Krystalle fangen in der Luft an zu verwittern, aber sie verlieren erst bei + 300° ihren ganzen Wassergehalt. Bei + 22° lösen 100 Theile Wasser 215 Th. krystallisirtes Salz auf und in der Siedhitze 350 Th. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Uranoxyd .	66,74	2	66,59
Schwefelsäure	18,60	2	18,69
Wasser . .	14,66	7	14,66,

$= 2\ddot{\text{U}}\dddot{\text{S}} + 7\dot{\text{H}}$. Ist das Salz in der Wärme seines Krystallwassers oder eines Theils von demselben beraubt worden, so nimmt es, wenn man es in der Luft liegen lässt, $\frac{6}{7}$ davon wieder auf und verwandelt sich dadurch in $\ddot{\text{U}}\dddot{\text{S}} + 3\dot{\text{H}}$. Dies ist derselbe Wassergehalt, der durch Verwitterung in der Luft entsteht. Setzt man es einer Temperatur von + 100° aus, so lange es noch an Gewicht verliert, so bleibt $\ddot{\text{U}}\dddot{\text{S}} + \dot{\text{H}}$ zurück, und erst über + 150° fängt es an, einen Theil von diesem Wasser zu verlieren.

Ebelmen hat auch das Doppelsalz davon mit schwefelsaurem Kali untersucht; dasselbe schoss in gelben, an der Luft unveränderlichen Krystallkrusten an. 100 Theile Wasser von + 22° lösen 11 Th. davon auf bei + 100° bis 196 Th. Bei + 120° verliert es alles Krystallwasser. Ebelmen fand es zusammen gesetzt aus $\dot{\text{K}}\dddot{\text{S}} + \ddot{\text{U}}\dddot{\text{S}} + 2\dot{\text{H}}$. Er fügt hinzu, dass ich drei verschiedene Salze dieser Art analysirt habe, von denen keins mit dem seinigen übereinstimme. Ich habe jedoch

nicht mehr als 2 analysirt, von denen das eine*) ganz dieselbe Formel gibt, welche aus seiner Analyse folgt. Ich betrachte diese Analyse als einen Beweis für die Richtigkeit des Atomgewichts, welches Ebelmen bestimmt hat, weil ich zu der Zeit, wo die Analyse gemacht und nach der damals für richtig gehaltenen Zahl berechnet wurde, annehmen musste, dass das analysirte Salz einen Ueberschuss an Schwefelsäure enthalten habe.

Arfvedson**) analysirte ein von ihm bereitetes Salz, welches in wasserfreier Form der Formel $2\dot{K}\dddot{S}+3\ddot{\bar{U}}\dddot{S}$ so nahe kam, dass es wohl für einen Beweis angenommen werden kann, dass ein solches Salz existirt. Das andere Salz, welches ich analysirt habe, war dann offenbar ein Gemenge von beiden.

Schwefelsaures Oxyd-oxydul.

Ebelmen analysirte ferner die Verbindung, welche aus dem Oxyd-Oxydul mit Schwefelsäure erhalten wird, wenn man die Lösung in Schwefelsäure abraucht, bis alle Säure entfernt worden ist. Sie ist eine nicht krystallinische, in Wasser mit grüner Farbe lösliche Masse, zusammengesetzt aus 20 Schwefelsäure und 72 grünem Oxyd, entsprechend der Formel $2\dot{U}\dddot{S}+\ddot{\bar{U}}^{2}\dddot{S}$.

Salpetersaures Uranoxyd.

Das salpetersaure Salz besteht nach Peligot's Analyse aus $\ddot{\bar{U}}\ddot{\ddot{N}}+6\dot{\bar{H}}$, welches letztere 21,4 Proc. ausmacht. Ebelmen's Analyse stimmt damit überein. Ebelmen hat vergebens gesucht, Doppelsalze davon hervorzubringen.

---

*) K. Vet. Akad. Handl. 1823. p. 159.

**) Das. 1822. p. 419.

Doppelsalze mit kohlensaurem Uranoxyd.

Ebelmen fällte salpetersaures Uranoxyd mit kohlensaurem Kali, löste den Niederschlag, welcher uransaures Kali ist, in Kalibicarbonat auf, und verdunstete in gelinder Wärme, wobei sich eine schön gelbe Krystallkruste absetzte. Bei + 15° lösen 100 Theile Wasser 7,4 Th. Salz. In warmem Wasser ist es löslicher. Durch starke Verdünnung erleidet es eine partielle Zersetzung. Kaustisches Kali fällt uransaures Kali daraus, in welches sich das trockne Salz über + 300° verwandelt. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser und besteht aus $2\dot{K}\ddot{C} + \ddot{U}\ddot{C}$.

Wendet man anstatt des kohlensauren Kali's kohlensaures Ammoniumoxyd zu diesem Versuche an, und lässt man eine starke Lösung von diesem Salz sich mit dem gefällten Oxyd zwischen + 60 und + 80° sättigen, filtrirt die Lösung und lässt sie erkalten, so schiesst daraus das Doppelsalz an der Innenseite des Glases in gelben Krystallkörnern an. In einem verschlossenen Gefäss kann es aufbewahrt werden, aber in der Luft und in der Wärme wird es zersetzt. Erhält man es in einer Temperatur von + 300° so lange, bis es nicht mehr an Gewicht verliert, so bleibt wasserfreies, ziegelrothes Uranoxyd zurück. Durch rasch und stark vermehrte Temperatur wird es zu Oxydul reducirt. Es besteht aus $2NH^4\ddot{C} + \ddot{U}\ddot{C}$, ohne Wasser.

Dieses Salz ist auch Gegenstand einer ausführlichen Untersuchung von Delffs gewesen. Das Resultat seiner Analyse weicht etwas von dem von Ebelmen ab, jedoch nur um so wenig, dass man wohl einsieht, dass beide einerlei Ver-

bindung analysirt haben. Ich stelle hier die Ana-
lyse von beiden vergleichend auf:

	Ebelmen.	Delffs.	Atome.	Berechnet.
Uranoxyd .	54,89	55,47	1	54,76
Ammoniak .	12,63	11,33	2	13,03
Kohlensäure	25,43	23,98	3	25,30
Wasser . .	7,76	9,22	3	6,91.

Delffs schlägt folgende als die beste Berei-
tungsmethode des reinen Uranoxyds vor: Man über-
sättigt concentrirtes schwefelsaures Uranoxyd in
gelinder Wärme mit warmem kohlensauren Am-
moniak, filtrirt sogleich, wenn nicht alles aufge-
löst worden ist, lässt krystallisiren, und bereitet
aus den Krystallen, die mit Wasser abgespült wer-
den können, das Oxyd durch Erhitzung.

Oxalsaures Uranoxyd.

Peligot hat das oxalsaure Uranoxyd analysirt.
Seine Analyse gibt die bereits aus meiner Analyse
abgeleitete Formel $\ddot{\bar{U}}\ddot{\bar{C}} + 3\dot{\bar{H}}$, welcher Wasser-
gehalt 13 Proc. entspricht.

Ebelmen hat dasselbe Salz untersucht. Es
ist wenig löslich in Wasser, von dem 100 Th.
bei $+14^{0}$ nur 0,8 Th. und in der Siedhitze
bis 4 Th. auflösen. Die Oxalsäure fällt das Uran-
oxyd aus seiner Verbindung mit allen Säuren,
selbst aus der mit Schwefelsäure. Bei $+100^{0}$
verliert es 2 Atome Wasser, die es in der Luft
wieder aufnimmt; bei $+300^{0}$ wird es in Uran-
oxydul verwandelt. Das bei $+100^{0}$ getrocknete
Salz besteht aus $\ddot{\bar{U}}\ddot{\bar{C}} + \dot{\bar{H}}$.

Doppelsalze mit oxalsaurem Kali.

Ebelmen hat zwei Doppelsalze von oxalsau-
rem Kali mit oxalsaurem Uranoxyd beschrieben.
Lässt man eine Lösung von oxalsaurem Kali sich
in der Wärme mit so viel oxalsaurem Uranoxyd

sättigen, als es auflösen kann, filtrirt die Lösung noch heiss und lässt sie dann erkalten, so schiessen daraus grosse, durchsichtige, gelbe Krystalle an, deren Grundform ein schiefes rhombisches Prisma ist, dessen scharfe Seitenkanten mit 2 Flächen, und die stumpfen Kanten der Base ebenfalls mit 2 Flächen abgestumpft sind, und deren Winkel von Ebelmen gemessen und angegeben worden sind. Bei + 100° verliert dieses Salz sein Krystallwasser. Bei + 300° wird es zerstört. Beim Ausschluss der Luft verwandelt es sich in ein Gemenge von Oxydul und kohlensaurem Kali, der beim Zutritt der Luft in uransaures Kali ($\dot{K}\ddot{U}^2$) und in kohlensaures Kali. Die Analyse des Salzes bietet Schwierigkeiten dar, weil Ammoniak ein kalihaltiges Uranoxyd daraus niederschlägt, und Chlorcalcium einen uranoxydhaltigen oxalsauren Kalk fällt; aber sie geschah leicht durch Zerstörung des Salzes in der Glühhitze und durch Verwandlung in eine Chlorverbindung, die dann durch Wasserstoff zu Uranoxydul und Chlorkalium reducirt wurde. Es besteht aus $\dot{K}\ddot{C}$ + $\ddot{U}\ddot{C}$ + $3\dot{H}$.

Setzt man zu der heissen Lösung des ersteren Salzes noch ein Mal so viel oxalsaures Kali, so schiesst daraus beim Erkalten ein anderes Salz an, und die darüber stehende Mutterlauge enthält wenig Uran mehr aufgelöst, sondern nur oxalsaures Kali. Das Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt, und die Form desselben ist der von den Krystallen ähnlich, welche aus einer verdunsteten Gypslösung erhalten werden. Das Salz ist unveränderlich in der Luft und verliert wenig

14*

über + 100° sein Krystallwasser. Es besteht aus $3\dot{K}\ddot{C} + 2\ddot{U}\ddot{C} + 10\dot{H}$.

Doppelsalz mit oxalsaurem Ammoniumoxyd.

Peligot hat das Doppelsalz mit oxalsaurem Ammoniumoxyd analysirt, erhalten durch Sättigung des letzteren Salzes mit oxalsaurem Uranoxyd in der Wärme und durch Krystallisirung, bei der es in gelben Prismen anschoss. Es besteht aus $\dot{N}H^4\ddot{C} + \ddot{U}\ddot{C} + 3\dot{H}$.

Essigsaures Uranoxyd.

Peligot hat ferner essigsaures Uranoxyd analysirt und aus $\ddot{U}\overline{A} + 2\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden.

Doppelsalze desselben.

v. Wertheim hat gefunden, dass essigsaures Uranoxyd mit einem grossen Theil der Basen Doppelsalze bildet, welche er auf die Weise bereitet, dass salpetersaures Uranoxyd vorsichtig erhitzt wird, bis die Salpetersäure darin zerstört ist und das Oxyd anfängt in Oxyd-Oxydul verwandelt zu werden. Dann wird es in einem Ueberschuss von Essigsäure aufgelöst, welcher nachher mit der anderen Base gesättigt wird, und die Lösung zur Krystallisation verdunstet. — Er gibt an, dass in allen diesen von ihm analysirten Doppelsalzen 1 Atom von dem Salz der stärkeren Basis mit 2 Atomen essigsauren Uranoxyds verbunden ist, nach der Formel $\dot{R}\overline{A} + 2\ddot{U}\overline{A}$. Das Doppelsalz von *Kali* enthält 2 Atome Wasser; das von *Natron* ist wasserfrei, das von *Ammoniumoxyd* enthält 6, von *Baryterde* 2, von *Talkerde* 8, von *Zinkoxyd* 3 und von *Silberoxyd* 2 Atome Wasser. Die Doppelsalze von Kali und Silberoxyd scheinen isomorph zu sein und ein Quadratoctaëder mit quadratischen Prismen zu bilden. Die Salze von Kali und Natron lassen

beim Verbrennen uransaures Alkali $= \dot{R}\ddot{U}^2$ zurück, von dem siedendes Wasser keine Spur auflöst.

Endlich so hat de la Provostaye*) die Krystalle einiger Uransalze gemessen, beschrieben und abgebildet. *Schwefelsaures Uranoxydul* ist ein gerades, rechtwinkliges, mit einer sehr stumpfen Pyramide sich endigendes Prisma. Die Krystalle gehören zu dem rhombischen System, zu welchem auch die Krystalle von *salpetersaurem Uranoxyd* gehören. Das *Doppelsalz* mit *oxalsaurem Ammoniumoxyd* bildet gerade rectanguläre Prismen. *Kohlensaures Uranoxyd-Ammoniumoxyd* bildet ein schiefes rectanguläres Prisma, welches dem monoklinoëdrischen System angehört. *Schwefelsaures Uranoxyd-Ammoniumoxyd* ebenfalls. Das Doppelsalz von *Chlorkalium mit Uranchlorid* gehört zu dem triklinoëdrischen System, und bildet ein schiefes Prisma, dessen Base ein schiefwinkliges Parallelogramm ist. Gewöhnlich bildet es dicke, sechsseitige Tafeln, deren Kanten abgestumpft sind, so dass sich die Abstumpfungsflächen in der Mitte auf jeder der sechs Seiten begegnen.

Basisches Jodzink.

Müller**) hat gezeigt, dass Jodzink, gleichwie Chlorzink, ein basisches Salz bildet. Es wird erhalten, wenn man Jodzink mit so viel kaustischem Kali vermischt, dass dieses nicht hinreicht, Zinkoxyd auszufällen. Dasselbe besteht aller Wahrscheinlichkeit nach aus $ZnI + 3\dot{Z}n + 2\dot{H}$. Es ist wenig löslich in siedendem Wasser und fällt daraus beim Erkalten wieder nieder. Wird

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 47. VI. 165.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 441.

Jodkalium aus Jodzink mit kohlensaurem Kali be-reitet, so enthält das kohlensaure Zinkoxyd, wel-ches niedergeschlagen wird, stets eine kleine Por-tion von diesem basischen Salz.

Doppelsalze von Cadmium.

Croft*) hat einige Salze von Cadmium un-tersucht.

Chlorcadmium setzt, wenn es in warmem kau-stischem Ammoniak aufgelöst wird, beim Er-ten krystallinische Körner ab, welche aus Cd + NH^3 bestehen. Setzt man wasserfreies Chlo-cadmium der Einwirkung von Ammoniakgas aus so wird das letztere mit Wärme-Entwickelung absorbirt, und das erstere schwillt dadurch se-an. Es nimmt 3 Aequivalente Ammoniak au von denen es in der Luft wieder 2 verliert.

Mit Chlorkalium vereinigt es sich zu einem Doppelsalz zu einer gleichen Atomanzahl. Das-selbe schiesst aus einer warmen concentrirten Lö-sung in seideglänzenden Nadeln an, die Krystall-wasser enthalten; lässt man sie aber in der Flüs-sigkeit liegen, so verschwinden sie allmälig, und werden durch grosse Rhomboëder ersetzt, welche wasserfrei sind.

Mit Chlornatrium wird ein ähnlich zusammen-gesetztes, sehr leicht lösliches Doppelsalz erhal-ten, welches unregelmässig in warzenähnlichen Massen anschiesst, die 3 Atome Krystallwasser enthalten.

Mit Chlorammonium erhält man dieselben bei-den Verbindungen, wie mit Chlorkalium.

Bromcadmium verhält sich zu Ammoniak ge-rade so, wie das Chlorür und gibt mit Bromkalium

*) Phil. Mag. XXI, 355.

zwei ähnliche Salze, wie beim Chlorcadmium angeführt worden sind.

Jodcadmium gibt ein nicht krystallisirendes, äusserst leicht lösliches Doppelsalz mit Jodkalium, welches aus 1 Atom von jedem zusammengesetzt ist.

Blaues Jodblei.

Durand *) hat angegeben, dass wenn man auf nassem Wege gefälltes Bleioxyd (Bleioxydhydrat) mit Jod reibt, welches zur feineren Zertheilung aus seiner Auflösung in Alkohol durch Wasser ausgefällt worden ist, so vereinigen sie sich zu einem violetten Körper, von dem das Jod in der Luft abdunstet, mit Zurücklassung einer blauen Verbindung, die sich in der Luft nicht weiter verändert. Denselben Körper erhält man als Niederschlag aus einer Lösung von Jod in einer alkalischen Flüssigkeit, wenn man sie mit einem Bleisalz vermischt. Beim Erhitzen wird er hellgelb und er scheint sich dabei in ein Gemenge von basischem jodsauren Bleioxyd und Jodblei zu verwandeln. Er verdient eine genauere Untersuchung.

Bleiweiss.

Hochstetter **) hat eine interessante Untersuchung über den Verlauf bei der Bildung des Bleiweisses nach verschiedenen Bereitungsmethoden, sowie Analysen mehrerer Bleiweissorten angestellt. Dadurch hat er, in ersterer Beziehung, bestätigt, was wir darüber zu wissen glaubten, und in letzterer Beziehung ist er zu demselben Resultat gekommen, wie Mulder (Jahresb. 1841, S. 161), dass nämlich das Bleiweiss stets basisch ist, und Bleioxydhydrat in mehreren variirenden Verhältnissen enthält.

*) Journ. de Ch. Med. 2S. VIII, 686.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 338.

Schwefelsaures Bleioxyd-Ammoniumoxyd.

Wöhler*) hat ein Doppelsalz von schwefelsaurem Ammoniumoxyd mit schwefels. Bleioxyd entdeckt. Es wird am besten erhalten, wenn man eine mässig concentrirte Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Schwefelsäure niederschlägt und mehr Schwefelsäure zusetzt, als hierzu erforderlich ist, worauf man die Flüssigkeit mit Ammoniak neutralisirt und nahe bis zum Sieden erhitzt, wodurch sich der Niederschlag auflöst. Bleibt etwas dabei ungelöst, so fehlt es noch an hinreichendem schwefelsauren Ammoniumoxyd. Beim Erkalten schiesst das Doppelsalz daraus in feinen, durchsichtigen, glänzenden, wasserfreien Krystallen an. Sollten sich keine Krystalle ausscheiden, so lassen sie sich hervorrufen, wenn man die Flüssigkeit wieder erhitzt und mehr Schwefelsäure zusetzt, bis der Niederschlag anfängt sich zu zeigen. Beim Erkalten krystallisirt dann das Doppelsalz aus. Es besteht aus $\dot{N}H^4\dddot{S} + \dot{P}b\dddot{S}$. Wasser zieht daraus 39,4 Proc. schwefelsaures Ammoniumoxyd aus, und lässt 60,6 Proc. schwefelsaures Bleioxyd zurück.

Quecksilbersalze.

Mialhé**) hat eine ausführliche und verdienstvolle Arbeit über das Verhalten des Quecksilbers und dessen Verbindungen zu alkalischen Chloriren ausgeführt, woraus folgt, dass nicht allein Quecksilberchlorür, sondern auch das Metall selbst und alle seine Verbindungen eine grosse Neigung haben, mit diesen Chlorüren die Bildung von Doppelsalzen des Quecksilberchlorids mit dem alkalischen Chlorür zu veranlassen, deren Quantität nach ungleichen Nebenumständen und nach der

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLIII. 126.

**) Ann. de Ch. et de Phys. V, 169.

ungleichen Zusammensetzung der Quecksilber-Verbindungen varirt. Diese Abhandlung verdient die ganze Aufmerksamkeit der Pharmacologen.

Quecksilberchlorür.

Bekanntlich werden die medicinischen Wirkungen des Calomels im hohen Grade durch die Feinheit seines Pulvers bedingt. Soubeiran *) bewirkt eine solche Pulverisirung dadurch, dass er mit einem Gebläse einen Strom von Luft durch ein weites Rohr von Steingut treibt, welches den Calomel enthält und zur Verflüchtigung desselben erhitzt wird. Dadurch werden die Dämpfe condensirt und in Gestalt des feinsten Staubes in ein vorgelegtes Gefäss geführt, aus dem die Luft durch ein Rohr in Wasser geleitet wird, worin der noch nicht abgesetzte Staub aufgeschlämmt wird. Righini **) hat gezeigt, dass wenn man anstatt der Luft, Wasserdämpfe dazu anwendet, Quecksilberchlorid in dem condensirten Wasser aufgelöst erhalten wird.

Quecksilbercyanid.

De la Provostaye ***) hat die Krystallformen des Quecksilbercyanids gemessen, beschrieben und gezeichnet. Sie gehören dem tetragonalen System (S. prismatique carré) an. In Betreff der Einzelheiten muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Wolframsaures Quecksilberoxyd.

Anthon †) hat angegeben, dass wenn man eine siedende Lösung von Quecksilberchlorid mit einer geringeren Quantität wolframsauren Natrons vermischt, als zur Ausfällung des Ganzen erforderlich ist, ein weisser Niederschlag gebildet wird

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 414.

**) Das. XXVI, 416.

***) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 159.

†) Buchn. Repert. Z. R. XXVI, 349.

von einem schweren Pulver, welches metallisch schmeckt und welches beim Erhitzen mit einer Lösung von kaustischem Natron Quecksilberoxyd zurücklässt. Es besteht aus $2\dot{H}g\dddot{W} + \dot{H}g$ und ist also ein basisches Salz. Wird das wolframsaure Natron im Ueberschuss zugesetzt, so erhält man zuerst einen gelben, dann einen rothen und zuletzt einen schwarzen Niederschlag, welche in Folge ihrer ungleichen Schwere durch Schlämmen geschieden werden können, die aber nicht analysirt worden sind.

Aus neutralem salpetersauren Quecksilberoxyd fällt wolframsaures Natron ein weisses Pulver, welches $\dot{H}g^2\dddot{W}^3$ ist. Geschieht die Fällung mit zweifach wolframsaurem Ammoniak, so erhält man einen weissen, specifisch schweren Niederschlag, welcher $\dot{N}H^4\dddot{W} + \dot{H}g\dddot{W} + 2\dot{H}$ ist. Erhitzt man ihn so, dass das Wasser daraus weggeht, so geht auch Ammoniak daraus weg und der Rückstand besteht dann aus $\dot{H}g\dddot{W}$, von dem die Wolframsäure mit Wasser weggeschlämmt werden kann.

Wolframsaures Quecksilberoxydul. Fällt man salpetersaures Quecksilberoxydul mit neutralem wolframsauren Natron, so fällt wolframsaures Quecksilberoxydul, $\dot{H}g\dddot{W}$, mit gelber Farbe nieder, die tiefer gelb wird, wenn man es scharf austrocknet.

Silbersalze. Paracyansilber. Ich habe schon S. 81 angeführt, dass Harald Thaulow *) dargelegt hat, dass sich Cyansilber beim Erhitzen in einem Destillationsgefässe unter Hervorbrechung einer Feuererscheinung in Paracyansilber verwandelt. Dieses ist ein asch-

*) Ugeskreft for Medicin og Pharmacie, 1842. Nr. 33. p. 267.

grauer, poröser Körper, der beim Reiben mit einem Polirstahle Metallglanz annimmt, ohngefähr wie Wismuth. Es lässt sich zum feinsten Pulver reiben, welches eine fast schwarze Farbe hat. In einem Kohlentiegel der Temperatur einer Eisenprobe ausgesetzt verändert es sich nicht. In offener Luft wird es durch die Hitze nur an der Oberfläche zersetzt, so dass diese in Folge von freiem Silber silberfarben wird, aber im Innern bleibt es unverändert. Mit Talkerde umgeben und in der erwähnten hohen Temperatur geglüht, verwandelt es sich in metallische Körner, die kein Paracyansilber mehr enthalten, sondern eine metallische Legierung von Silber mit Magnesium sind. Das Paracyansilber lässt sich mit Quecksilber zusammenschmelzen zu einem grauen krystallinischen Amalgam von besonderer Härte. Das auf die angeführte Weise erhaltene Paracyansilber besteht aus $2Ag + pCy$.

Schwefelsaures Silberoxyd.

Pirwitz*) hat bemerkt, dass wenn man Silber in concentrirter Schwefelsäure in der Wärme auflöst, das Salz in seiner gewöhnlichen Form von Nadeln anschiesst; wird aber die Masse an einen dunklen Ort und leicht bedeckt gestellt, so dass die Schwefelsäure allmählig Feuchtigkeit anzieht, so verändert sich die Form der Krystalle, und diese werde nun reguläre Octaeder.

Platinsalze. Cyandoppelsalze.

Knop**) hat folgende Bereitung des Kaliumplatincyanürs angegeben: Man löst auf gewöhnliche Weise dargestelltes Platinchlorür in reinem und frisch aufgelösten Cyankalium auf, wobei das

*) Brandes's Archiv d. Pharm. Z. R. XXVIII, 194.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 111.

Chlorür in Ueberschuss angewendet wird, so dass kein Theil vom Cyankalium frei bleibt, filtrirt und verdunstet zur Krystallisation.

Sättigt man Wasser von höherer Temperatur mit diesem Salz und leitet Chlorgas in die warme Lösung, so fängt sie bald darauf an, feine kupferrothe Krystallnadeln abzusetzen, und zuletzt erstarrt die ganze Masse zu einem Magma von denselben. Man hört dann mit dem Einleiten des Chlorgases auf, weil ein Ueberschuss davon wieder zerstörend wirkt. Man lässt die Masse abtropfen und presst sie zwischen Löschpapier stark aus. Dann löst man sie in der möglichst kleinsten Quantität heissen Wassers auf, dem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, um anhängendes cyansaures und kohlensaures Kali zu zerstören, und lässt das Salz krystallisiren, was zur vollkommneren Reinheit ein Paar Mal wiederholt werden muss. Dieses neue Salz ist nach einer unter Wöhler's Leitung von Knop ausgeführten Analyse zusammengesetzt aus 2 Atomen Cyankalium, 1 Atom Platinsesquicyanür und 5 Atomen Wasser $= 2K\text{Cy} + Pt^2\text{Cy}^3 + 5\dot{H}$.

Es bildet feine, kupferrothe, metallglänzende, vierseitige, mikroscopische Prismen, und sieht in Masse aus, wie ein aus Kupfernadeln gewebter Filz. Im Sonnenschein ist es durchsichtig mit der complementaren grünen Farbe. Das Salz löst sich leicht in Wasser, aber die Lösung ist farblos. In Alkohol ist es unlöslich. Seine Lösung gibt mit Kupferoxydsalzen einen grünweissen Niederschlag, mit den Salzen von Silberoxyd und Quecksilberoxyd einen weissen, und mit Quecksilberoxydulsalzen einen dunkelblauen. Kohlen-

saures Alkali verwandelt es in das Cyanürdoppelsalz. Schwefelsäure verwandelt es in einen gelben Körper, welcher Platin, Kalium und Cyan enthält. Durch Salzsäure wird es anfangs gelb, darauf weiss, aber in der Wärme wieder roth. In der Wärme wird es leicht zerstört unter Entwickelung von Cyan, es wird gelbweiss und zuletzt schmilzt es zu einer braunen Masse. Es verträgt, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, nicht, dass man es lange im luftleeren Raume über Schwefelsäure liegen lässt.

Doppelsalze von schwefligsaurem Platinoxydul.

Ich erwähnte im Jahresbericht 1839, S. 199, eines von Liebig entdeckten farblosen Platinsalzes, und im Jahresb. 1840. S. 283, wurde auf den Grund einer Entdeckung von Döbereiner angeführt, dass dieses Salz aller Wahrscheinlichkeit nach ein schwefligsaures Platinsalz sei. Dasselbe ist nun in Liebig's Laboratorium von Böckmann analysirt worden, wonach es aus $NH^4\ddot{S} + Pt\ddot{S} + \dot{H}$ besteht, so dass es also ein wasserhaltiges Doppelsalz von schwefligsaurem Ammoniumoxyd und schwefligsaurem Platinoxyd ist.

Aehnliche Doppelsalze von schwefligsaurem Platinoxydul mit schwefligsaurem Natron sind unter Wöhlers Leitung von Litton und Schnedermann**) hervorgebracht und analysirt worden. Wird eine Lösung von Platinchlorid mit schwefligsaurem Gas gesättigt und dann zur Sättigung der Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron versetzt, so entsteht ein weisser oder ein wenig ins Gelbe sich ziehender Niederschlag, welcher

*) Traité de Chimie organique par Justus Liebig I, 102.

**) Annal. d. Ch. und Pharm. XLII, 316.

ein solches Doppelsalz ist. Im trocknen Zustande ist er ein weisses Pulver, welches, so lange es feucht ist, sich ins Gelbe zieht, und diese Farbe ist um so stärker, je concentrirter die Lösung war, aus der es gefällt wurde. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, die Lösung ist farblos, neutral und lässt das Salz bei der Verdunstung in Gestalt einer weissen Haut zurück. In warmem Wasser löst es sich etwas mehr und die Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten. Gegenwart von Kochsalz, Salmiak, Chlorbarium, oder salpetersaurem Silberoxyd vermindert seine Löslichkeit in Wasser bedeutend, so dass es aus seiner Lösung in Wasser durch sie unverändert ausgefällt werden kann. Mehrere andere Salze fällen es nicht. Dieses Salz zeigt die Sonderbarkeit, dass gewöhnliche Reagentien nicht das Vorhandensein von Platin ausweisen, weder Schwefelwasserstoff noch Ammoniumsulfhydrat fällen seine Lösung, nicht einmal in der Wärme. Setzt man aber eine Säure hinzu, so beginnt allmälig die Abscheidung von Schwefelplatin. (Ich kann hinzufügen, dass ich eine Lösung von dem Ammoniumoxyd-Doppelsalze monatelang über Zink stehen gelassen habe, ohne dass dadurch Platin ausgefällt wurde). Kali und Natron verändern es nicht einmal im Sieden. Schwefelalkalien wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf, aber im Sieden lösen sie es vollkommen auf und darauf wird Schwefelplatin aus der Lösung durch Säuren niedergeschlagen. Dagegen wird es leicht durch Säuren zersetzt, welche sich mit dem Natron und Platinoxydul vereinigen, und schweflige Säure entwickeln. Cyankalium löst es auf und

die Lösung gibt beim Verdunsten Krystalle von Kaliumplatincyanür.

Bei $+180^{\circ}$ bis $+200^{\circ}$ verliert es sein Krystallwasser, darauf verträgt es $+240^{\circ}$ ohne Veränderung, darüber wird es dunkler und fängt an zersetzt zu werden, aber eine vollständige Zersetzung erfolgt erst beim Glühen. Es besteht aus $3\dot{N}a\,\ddot{S} + \dot{P}t\,\ddot{S}$, und enthält auf 2 Atome Doppelsalz 3 Atome Krystallwasser.

Platinoxydul löst sich in einem mit schwefliger Säure gesättigten Wasser mit grünlich brauner Farbe auf, und aus dieser Lösung kann dasselbe Salz gefällt werden, wenn man darin den Ueberschuss an $\ddot{S}$ mit kohlensaurem Natron sättigt.

Wird verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure mit gerade so viel von diesem Salz behandelt, wie sie auflösen können, und die Lösung dann in gelinder Wärme verdunstet, so geht schweflige Säure weg und es wird ein gelbliches Pulver abgeschieden, welches aus $\dot{N}a\,\ddot{S} + \dot{P}t\,\ddot{S} + \dot{H}$ besteht. Dasselbe ist löslicher in Wasser wie das vorhergehende, die Lösung reagirt schwach sauer und wird nicht durch Kochsalz gefällt, zeigt aber im Uebrigen alle Reactionen des vorhergehenden Salzes.

Cyangold.

Himly*) hat eine sehr schöne Untersuchung über die Verbindungen des Goldes mit Cyan mitgetheilt.

Goldcyanür wird erhalten, wenn man eine Lösung von Kaliumgoldcyanür, dessen Bereitung weiter unten angeführt werden soll, mit einer hinreichenden Menge Salzsäure vermischt und ab-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLII, 157 und 337.

dunstet. Die Lösung, welche klar bleibt un
nicht nach Cyanwasserstoffsäure riecht, fängt be
+ 56° an, schön gelbe, krystallinische Körne
abzusetzen, was während der Verdunstung, di
im Wasserbade bis zur Trockne getrieben wi
fortdauert. Dabei ist Cyanwasserstoffsäure we
gegangen und der Rückstand ist ein Gemenge v
Goldcyanür mit Chlorkalium, welches letztere m
Wasser ausgewaschen wird, unter Abhaltung d
directen Sonnenlichts, wodurch die Farbe so
einen Stich in's Grüne bekommen würde. D
gewaschene und getrocknete Cyanür ist ein sch
gelbes krystallinisches Pulver, welches in troc
ner Form im directen Sonnenlicht unveränd
bleibt, aber darin mit Regenbogenfarben spiel
und unter dem Mikroscop sich als kleine sech
seitige Tafeln darstellt. Bei der trocknen Desti
lation gibt es Cyangas und das Gold bleibt zurüc
Es ist geschmacklos, unlöslich in Wasser, unve
änderlich in den stärksten Säuren, unlöslich i
Alkohol und in Aether. Kaustisches Kali grei
es bei der gewöhnlichen Temperatur der Lu
nicht an, aber beim Sieden langsam; es wi
Gold reducirt und Kaliumgoldcyanür gebild
Wasserstoffsulfid wirkt nicht darauf, aber v
Ammoniumsulfhydrat wird es allmälig vollko
men zu einer kaum gefärbten Flüssigkeit auf
löst, aus der Schwefelgold durch Säuren gefäl
wird. Es vereinigt sich leicht mit den Cyanüre
anderer Metalle zu Doppelcyanüren. Es beste
aus Au Cy, oder in Procenten aus 88,367 Gol
und 11,633 Cyan.

Kaliumgoldcyanür wird erhalten, wenn ma
7 Theile Gold in Königswasser auflöst und di

Lösung mit Ammoniak fällt. Das Knallgold wird wohl ausgewaschen und in eine heisse Lösung von 6 Th. reinem Cyankalium gelegt, indem man mit einer Sprützflasche die letzten Portionen von Knallgold abspült, oder wenn man lieber will, das Filtrum mit hineinlegt. Das Knallgold löst sich sogleich zu einer farblosen Flüssigkeit auf, wobei sich Ammoniak entwickelt. Wenn die Flüssigkeit nicht zu verdünnt war, so schiesst das Doppelsalz beim Erkalten daraus an, im entgegengesetzten Fall muss sie durch Verdunstung concentrirt werden. Die Mutterlauge, welche nach dem Anschiessen des Salzes übrig bleibt, enthält Chlorkalium und kohlensaures Kali, und liefert keine reine Krystalle mehr. Man scheidet aus ihr auf die oben angeführte Weise das Goldcyanür und löst von diesem 77 Theile mit 23 Theilen Cyankalium zugleich in heissem Wasser auf und lässt die Lösung krystallisiren. Die zuerst erhaltene Krystallisation von beiden Portionen wird in einer gleichen Gewichtsmenge siedenden Wassers aufgelöst und umkrystallisirt.

Das Salz schiesst in der Form des Schwefels (?) in farblosen, an einander gefügten, prismatischen Krystallen an, die schon innerhalb einer Zeit von 10 Minuten zolllang erhalten werden können. Es besitzt einen salzigen, süsslichen, hintennach etwas metallischen Geschmack, ist unveränderlich in der Luft, löst sich in 7 Theilen kalten und in weniger als seiner halben Gewichtsmenge siedenden Wassers. Es ist wenig löslich in Alkohol und unlöslich in Aether. Aus seiner Lösung fällt, besonders in der Wärme, Quecksilberchlorid das Goldcyanür, und die Lösung ent-

hält dann nur Chlorkalium und Quecksilbercyanid. Salpetersaures Silberoxyd fällt ein weisses Doppelcyanür von Gold und Silber, welches sich im Lichte rasch schwärzt. Das Salz besteht aus K Cy + Au Cy, ohne Wasser.

Dieses Salz hat in den letzten Zeiten Aufmerksamkeit gewonnen wegen seiner Anwendung zur Vergoldung auf hydroëlektrischem Wege.

Ammoniumgoldcyanür entsteht, wenn man das vorhergehende Salz in concentrirter Lösung mit schwefelsaurem Ammoniak im kleinen Ueberschuss vermischt und die Lösung mit Alkohol fällt, wodurch die schwefelsauren Salze niedergeschlagen werden, während das Doppelsalz aufgelöst bleibt. Bei freiwilliger Verdunstung bleibt es in Gestalt einer Kruste, die aus feinen Krystallnadeln zusammengewebt ist, zurück. Es ist leichtlöslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Es wird zwischen + 200° und + 250° zersetzt, und es enthält kein Wasser. Es ist NH^4 Cy + Au Cy.

Goldcyanid ist ein in Wasser lösliches Salz, welches erhalten wird, wenn man frisch gewaschenes und noch feuchtes Silbergoldcyanid, dessen Bereitung unten angegeben werden soll, mit Wasser anrührt und in der Kälte oder in sehr geringer Wärme mit etwas weniger Salzsäure behandelt, als zur Verwandlung des darin enthaltenen Cyansilbers in Chlorsilber erforderlich ist, wobei sich das Goldcyanid in der Flüssigkeit auflöst, die man dann im luftleeren Raume über Schwefelsäure abdunstet, neben einem Gefässe mit kaustischem Kalk, wenn die Lösung freie Salzsäure enthält. Sie lässt einen ein wenig gelblichen, unregelmässig angeschossenen Rückstand, der in

der möglichst kleinsten Quantität Wassers oder Alkohols aufgelöst wird, indem man abgesetztes Goldcyanür abfiltrirt, und die Flüssigkeit im Exsiccator oder freiwillig abdunstet. Dabei schiesst das Salz in schönen Tafeln oder in Blättern an. Wird die Lösung in der Wärme verdunstet, so erhält man es immer mit Cyanür gemengt.

Es kann auch aus Kaliumgoldcyanid erhalten werden, wenn dessen Lösung mit Kieselfluorwasserstoffsäure gefällt wird, worauf man die Flüssigkeit im Exsiccator verdunstet, den Rückstand in wasserfreiem Alkohol auflöst die Lösung filtrirt und ohne Anwendung von Wärme verdunstet.

Die Krystalle sind farblos, oft grosse Tafeln oder Blätter, die nicht dem regulären Krystallsystem anzugehören scheinen. Sie werden nicht feucht in der Luft, aber leicht von Wasser, wasserfreiem Alkohol und von Aether aufgelöst. Die Krystalle enthalten Wasser, schmelzen bei + 50° in ihrem Krystallwasser und geben Blausäure ab, wenn die Temperatur erhöht wird; darauf folgt Cyangas und zuletzt bleibt Kohlenstoffgold (Paracyangold?) zurück, welches beim Brennen in der Luft leicht Gold zurücklässt.

Mit schwefelsaurem Eisenoxyd gibt seine Lösung, besonders nahe bei + 100°, einen gelben Niederschlag. Durch Quecksilberchlorid entsteht keine Veränderung. Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt damit im Sieden Quecksilbercyanid und Goldcyanür. Eben so verhält sich Quecksilberoxyd.

Es besteht aus $Au\,Cy^3 + 6\dot{H}$. Der Wassergehalt beträgt 16,26 Procent.

Kaliumgoldcyanid wird erhalten, wenn man

36 Theile Gold so genau wie möglich in neutrales Goldchlorid verwandelt, dasselbe in wenig Wasser auflöst und in kleinen Portionen nach einander in eine vorher erhitzte, concentrirte Lösung von 46 Th. Cyankalium tropft. Die gelbe Farbe des Chlorids verschwindet augenblicklich, und beim Erkalten schiesst das Doppelsalz in grossen farblosen, tafelförmigen Krystallen an, die durch Umkrystallisation gereinigt werden. Den Goldgehalt der Mutterlauge gewinnt man am besten wieder, wenn man sie mit Schwefelkalium vermischt und dann durch eine Säure Schwefelgold daraus niederschlägt.

Das Salz verwittert an der Luft und verliert sein Wasser vollständig im luftleeren Raume über Schwefelsäure. Beim gelinden Erhitzen entwickelt sich daraus Cyan, mit Zurücklassung von Kaliumgoldcyanür. Quecksilberchlorid bewirkt in seiner Lösung keine sichtbare Veränderung. Salpetersaures Quecksilberoxydul gibt in der Wärme einen gelben Niederschlag. Die Krystalle bestehen aus $2(K\text{Cy} + Au\text{Cy}^3) + 3\dot{H}$.

Ammoniumgoldcyanid. Wird in einer Auflösung von Cyanammonium, die durch Destillation der vermischten Auflösungen von Cyaneisenkalium und Chlorammonium erhalten worden ist, Goldoxydhydrat bis zur völligen Sättigung aufgelöst, so erhält man eine farblose Auflösung, die, filtrirt und verdunstet, sich mit einer rostgelben Haut bedeckt und eine Salzmasse zurücklässt, welche nachher bei freiwilliger Verdunstung in 4 und 6seitigen Tafeln anschiesst. Das Salz ist leicht löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Bei + 100°

verliert es Wasser und wird milchweiss. In stärkerer Hitze wird es zersetzt. Es besteht aus $NH^4Cy + AuCy^3 + 2\dot{H}$.

Der rostgelbe Körper, welcher sich gleichzeitig bildet, verpufft schwach, wenn man ihn erhitzt, und dürfte von der Bildung von Cyansäure auf Kosten des Sauerstoffs von Goldoxyd herrühren.

Silbergoldcyanid wird erhalten, wenn man eine Lösung von Kaliumgoldcyanid mit einer Lösung von neutralem salpetersauren Silberoxyd fällt. Es ist ein käsiger, gelblicher Niederschlag, der vollkommen unlöslich ist in Wasser, und im Lichte dunkler wird. Er ist unlöslich in Salpetersäure aber löslich in Ammoniak. Er wurde nicht analysirt.

Chromchlorid.

Moberg*) hat verschiedene Verhältnisse des Chromchlorids untersucht, wovon ich hier das hauptsächlichste mittheilen will.

Neutrales Chromchlorid lässt, wenn man es bei + 100° in einem Strom von Luft so lange trocknet, bis es nichts mehr an Gewicht verliert, eine grüne Masse zurück, welche aus $CrCl^3 + 9\dot{H}$ besteht.

Bei + 120° hat es schon angefangen basisch zu werden, aber es bleibt zerfliesslich und in Wasser löslich. Die Analyse desselben entsprach sehr gut der Formel $\ddot{C}r + 4CrCl^3 + 24\dot{H}$.

Wird die Lösung dieser Verbindung verdunstet und der Rückstand stärker erhitzt, so wird

---

*) Dissertatio chemica de Chloreto chromico. Auct. A. Moberg. Frenckell, Helsingforss.

die Masse an der Oberfläche roth und auf dem Boden grau. Es löst sich nur langsam in Wasser, aber leichter in der Wärme, mit Zurücklassung eines grünen Rückstandes, welcher nicht Proc. betrug. Die Lösung, welche eine grüne Farbe hatte, enthielt eine Verbindung, die aus $\ddot{Cr} + 2CrCl^3 + 10\dot{H}$ bestand. Wird die Lösung mit kaustischem Ammoniak übersättigt, so ist der Niederschlag blau und die Flüssigkeit im Durchsehen roth.

Ein Theil dieser Lösung wurde unter beständigem Umrühren bei $+ 150^0$ eingetrocknet, wobei ein rothgraues Pulver zurückblieb. Dasselbe löste sich noch schwieriger in Wasser als vorher, und bestand aus $\ddot{Cr} + 2CrCl^3 + 8\dot{H}$. Es hatte also nur 2 Atome Wasser verloren.

Neutrales Chromchlorid, wenn man es in einem Destillationsgefässe über $+170^0$ erhitzt, fängt an sich aufzublähen und Wasser und Salzsäure zu verlieren, und wenn dann das Aufblähen aufgehört hat, so beginnt es wieder bei $+ 200^0$. Was zuletzt in dieser Temperatur übrig bleibt, ist aschgrau. Es gab eine dunkelgrüne Lösung, in der ein leichtes blaues Pulver aufgeschlämmt war, und ein schweres rothes Pulver sich zu Boden setzte. Die grüne Lösung und das leichte blaue Pulver, welches sich auch in Wasser löste, hatten einerlei Zusammensetzung $= \ddot{Cr} + 3CrCl^3$. Das rothe Pulver löste sich auch in reinem Wasser, nachdem die Lösung davon abgetropft war, und bestand aus $\ddot{Cr} + 2CrCl^3$. Der Rückstand scheint also bestanden zu haben aus einem Gemenge von diesem mit neutralem Chlo-

id, mit welchem eine bestimmte Portion von dem
aischen Salze von dem zuerst aufgegossenen
Wasser aufgelöst wurde.

Wird Chromchlorid erhitzt, bis die Retorte
af dem Boden glüht, so wird es anfangs roth
ad krystallinisch, darauf blasser, dann aschgrau
ad zuletzt ins Grüne ziehend. Durch Be-
ndlung mit Wasser wurden Verbindungen aus-
zogen, welche zuerst chromsaures Chromoxyd,
rauf das gewöhnliche $\ddot{C}r + 2CrCl^5$, und zuletzt,
s unlöslicher graurother Rückstand, eine Ver-
ndung von $2\ddot{C}r + CrCl^3$ zu sein scheinen. Die
ztere wird auch erhalten, wenn man Chrom-
lorid in einem Platintiegel glüht, wo sie dann
cht mit den übrigen Verbindungen gemengt ist.
Hier scheinen also bestimmt drei basische
erbindungen hervorgebracht zu sein, nämlich
$+ 3CrCl^3$, $\ddot{C}r + 2CrCl^3$ und $2\ddot{C}r + CrCl^3$.

Das blaue Chlorchrom, welches erhalten wird,
nn man chromsaures Bleioxyd bei künstlicher
kühlung mit Salzsäure und Alkohol behandelt,
e Berlin zuerst angegeben hat, scheint Chrom-
lorid verbunden mit einem höheren Chlorid zu
thalten. Es gibt beim Verdunsten über Schwe-
säure und Kalk Chlor ab und lässt eine aufge-
öllene grüne Masse zurück, die bei der Auflö-
ng in Wasser Chlor abgibt.

Chromchlorür

Wird Chromchlorid, welches durch Glühen
es Gemenges von Chromoxyd und Kohlenpul-
r im Chlorgas bereitet worden ist, in einem
rom von Wasserstoffgas erhitzt, so entwickelt
h Salzsäure, und es wird weiss oder grau-
h. Bei diesem Versuch verlor es nicht völ-

sig. $\frac{1}{4}$ von seinem Gewicht, nach der Mittelzahl = 24,74 Proc. Dieser Verlust an Chlor beträgt mehr, als einer Verwandlung des $\text{Cr}\overline{\text{Cl}}^3$ in 2CrCl entsprechen würde, was nicht mehr als 21,79 Procent sein dürfte; aber aus den Umständen ist es ersichtlich, dass das Wasserstoffgas nicht völlig trocken war, und dass ein Theil der neuen Verbindung sich auf Kosten des Wassergases zu Oxyd oxydirt hatte, von dem 7 Procent ungelöst blieben, als das weissgraue Salz in Wasser aufgelöst wurde. Diese Auflösung geschah mit starker Wärme-Entwickelung und dem Geruch nach entwickeltem Wasserstoffgas. In der Luft zerfliesst das Salz und wird grün. Die Farbe der Lösung ist nicht angegeben worden, aber die Analyse des Aufgelösten entspricht sehr nahe einer Verbindung von CrCl, welche der Verfasser zum Gegenstande einer weiteren Untersuchung zu machen beabsichtigt.

Chromsalze. Chromalaun. Hertwig*) hat verschiedene Versuche über den Wassergehalt des Chromalauns angestellt. Bekanntlich hat der krystallisirte octaëdrische Chromalaun die Anzahl von Wasseratomen des Thonerdealauns, wogegen bei seiner grünen isomerischen Modification, die nicht krystallisirt, eine Bestimmung des chemisch damit verbundenen Wassers nicht hat gemacht werden können. Wird diese grüne Modification bis zur Syrupdicke abgedunstet, dann mit concentrirter Schwefelsäure vermischt und weiter abgedunstet, bis sich bei + 200° Dämpfe von Schwefelsäure zu entwickeln anfangen, so setzt sich der grüne Chromalaun

*) Poggend. Ann. LVI, 95.

in Gestalt eines grünen Pulvers daraus ab, welches sich nach dem Erkalten vollkommen mit Wasser auswaschen lässt, und welches in kaltem und in siedendem Wasser ganz unlöslich ist.

Erhitzt man den violetten Chromalaun in einem Platintiegel ohne Schwefelsäure bis zu + 200°, und erhält man ihn in dieser Temperatur, bis er nichts mehr an Gewicht verliert, so gehen davon 39,3 Proc. Wasser weg, und $\dot{K}\dddot{S} + \overline{Cr}\dddot{S}^3 + 2\dot{H}$ bleibt zurück. Dieser Körper ist unlöslich in kaltem Wasser, fängt aber nach einige Zeit lang fortgesetztem Kochen an sich aufzulösen. Erhitzt man diesen Alaun noch weiter bis zu einer Temperatur von + 300° bis + 400°, so wird er wasserfrei. Hertwig zieht hieraus den Schluss, dass das Chromoxyd in diesen ungleich löslichen Verbindungen in vier verschiedenen isomerischen Modificationen vorkomme. Er scheint vergessen zu haben, dass das schwefelsaure Natron, welches sich absetzt, wenn eine bei + 33° gesättigte Lösung dieses Salzes bis zu + 50 oder + 60° erhitzt wird, das Natron in keiner anderen Modification enthält, wie das, welches aufgelöst bleibt; dass Salze mit einem ungleichen Wassergehalt ungleich leicht löslich in Wasser sein können; dass ein wasserfreies Salz vollkommen unlöslich in Wasser sein kann, während das wasserhaltige darin löslich ist, und dass endlich, je nach ungleich kräftigem Vereinigungsstreben zu Wasser, eine ungleich lange Zeit darauf hingehen kann, ehe die Umsetzung in der relativen Lage der Atome, welche die Einpassung der Wasseratome erfordert, vor sich geht, und dass also das, was bei einer

Verbindung sogleich geschieht, bei anderen Stunden, Wochen oder Monate verlangt.

Oxalsaures Chromoxyd-Kali.

Malaguti*) hat angezeigt, dass er durch Behandlung des Kalibichromats mit Oxalsäure ein Salz erhalten habe, welches aus $\dot{K}\ddot{C}^2 + \bar{Cr}\ddot{C}^3 + 10\dot{H}$ zusammengesetzt angesehen werden könne, welches aber, da Kalksalze nicht die Gegenwart der Oxalsäure darin anzeigen, nicht so zusammengesetzt sei (Malaguti hat übersehen, dass das Doppelsalz von oxalsaurem Kalk und Chromoxyd löslich ist**)), sondern eine eigenthümliche Säure wäre, die aus $\bar{Cr}C^{10}O^{18} + \dot{H}$ bestehe. Diese Ansicht ist eben so annehmbar, als wenn man den Cremor tartari für eine eigne Säure halten wollte, die aus $KC^8H^8O^{11} + \dot{H}$ bestände.

Im Uebrigen ist ein ähnliches Salz schon bekannt, worin aber das Kalisalz nicht Bioxalat ist, sondern welches aus $\dot{K}\ddot{C} + \bar{Cr}\ddot{C}^3 + 6\dot{H}$ besteht und aus einer blauen Lösung in dunkel violetten Krystallen anschiesst.

Croft***) hat noch ein anderes Salz beschrieben, welches sich zuweilen in Gestalt von rothen Körnern niederschlägt, wenn eine sehr concentrirte Lösung von Kalibichromat durch Oxalsäure zersetzt wird. Zuweilen, aber selten wird es in dreiseitigen Flittern angeschossen erhalten, die sowohl im Durchsehen als auch im zurückgeworfenen Lichte roth sind. Ihre Lösung ist grün bis in's Schwarzgrüne, wenn sie concentrirt ist. Dieses

---

*) L'Institut. Nr. 450, p. 279.

**) Vergl. Jahresb. 1831, S. 156.

***) Phil. Mag. XXI, 197.

Salz unterscheidet sich von dem vorhergehenden nur durch einen doppelt so grossen Wassergehalt; es enthält nämlich 12 Atome oder 28,39 Proc. Die Proportionen zu seiner Bildung sind 1 Atomgewicht Kalibichromat und 7 Atomgewichte Oxalsäure.

Dieses Salz vereinigt sich mit oxalsaurem Kali zu $3\dot{K}\ddot{C} + \ddot{C}r\ddot{C}l^3 + 6\dot{H}$, wenn man seine Auflösung mit 2 Atomgewichten neutralen oxalsauren Kali's vermischt, dann kocht und zur Krystallisation verdunstet. Die Krystalle davon sind schwarz und wurden zuerst von Gregory hervorgebracht. Ihre Zusammensetzung ist von Graham und von Mitscherlich bestimmt worden. Croft gibt zur directen Bereitung dieses Salzes aus dem Bichromat an, dass man 19 Theile Bichromat, 23 Th. neutrales oxalsaures Kali und 55 Th. krystallisirte Oxalsäure zusammen auflöse und koche. Es wollte nicht glücken, ein Salz hervorzubringen, welches nur 2 Atome $\dot{K}\ddot{C}$ enthält.

Schwefelsalze. Hyposulfophosphite.

Ich habe einige Salze von den Schwefelverbindungen des Phosphors mit Schwefelbasen untersucht. Mit Schwefelalkalien haben diese so geringe Dauerhaftigkeit, wenn Wasser vorhanden ist, dass ich über sie keine Erfahrungen machen konnte. Dagegen können solche Verbindungen auf trocknem Wege mit Schwefelmetallen hervorgebracht werden.

Von der Verbindung des Phosphorsulfurets mit Schwefelbasen habe ich nur ein Beispiel anzuführen. Sie ist die S. 51 angeführte rothe Verbindung, welche erhalten wird, wenn man Schwefelzink mit unterphosphorigem Sulfid erhitzt und

die Temperatur so genau regulirt, dass das unterphosphorige Sulfid völlig in dem Wasserstoffgasstrome abdunsten kann, ohne dass etwas von der rothen Verbindung von dem Schwefelzink wieder ausgetrieben wird. Sie besteht dann aus $\acute{Z}n\acute{P}^2 + \acute{Z}n\acute{P}$.

Hyposulfophosphite. Werden fein zertheilte Schwefelmetalle im Wasserstoffgas mit flüssigem unterphosphorigen Sulfid erhitzt, so vereinigen sie sich damit unter mehr oder weniger starker Wärmeentwickelung zu $\acute{R}\acute{P}$, und in einer noch mehr erhöhten Temperatur verlieren sie das unterphosphorige Sulfid entweder gänzlich, oder sie lassen $\acute{R}^2\acute{P}$ zurück, welches dann das Glühen verträgt. Die elektropositivsten Schwefelmetalle halten es in höherer Temperatur mit der geringsten Kraft zurück, während dagegen z. B. Kupfer und Silber dasselbe mit grösserer Vereinigungskraft zurückhalten. Da diese Salze gegenwärtig hauptsächlich nur dadurch Interesse haben, dass ihre Existenz dargelegt worden ist, so will ich sie nur in der Kürze berühren.

$\acute{M}n\acute{P}$ ist gelbgrün, verliert das unterphosphorige Sulfid weit unter der Glühhitze und wird durch Säuren zersetzt, welche das Schwefelmangan auflösen mit Zurücklassung von $\acute{P}$ in der rothen Modification.

$\acute{F}\acute{P}$ ist ein schwarzes Pulver, welches mit Salzsäure gekocht werden kann, ohne dass es angegriffen wird.

$\acute{C}u\acute{P}$ ist ein dunkelbraunes Pulver, welches sich einem kleinen Theil nach in sehr concentrir-

ter Salzsäure auflöst. Die Lösung ist gelblich und lässt beim Verdünnen mit Wasser die braune Verbindung fallen.

$\acute{Cu}\,\acute{P}$ ist leberbraun und wird erhalten, wenn man die vorhergehende Verbindung beim Abschluss der Luft gelinde glüht.

$\acute{Hg}\,\acute{P}$ ist ein orangerother, pulverförmiger Körper,

$\acute{Hg}\,\acute{P}$ kann in hellrothen, glänzenden Krystallen sublimirt werden, deren Pulver orangeroth ist.

$\acute{Ag}\,\acute{P}$ ist schwarz und wird durch Reiben zu Pulver dunkelbraun ins Violette spielend.

Die *Sulphophosphite* werden erhalten, wenn man 1 Atomgewicht $\acute{R}\acute{P}$ mit 2 Atomgewichten Schwefel vermischt und das Gemenge in einem Strom von Wasserstoffgas erhitzt. Ihre Formel ist $\acute{R}^2\acute{\acute{\acute{P}}}$, daher wird in diesem Falle die Hälfte von dem Phosphorsulfid sublimirt. Beim starken Erhitzen lassen sie $\acute{R}^2\acute{P}$ zurück.

$\acute{Fe}\acute{\acute{\acute{P}}}$ ist etwas körnig, dunkel ins Gelbe ziehend, schwach metallglänzend und unlöslich in Salzsäure.

$\acute{Cu}\acute{\acute{\acute{P}}}$ ist braungelb und pulverförmig.

$\acute{Hg}^2\acute{\acute{\acute{P}}}$ ist weiss, pulverförmig, wenig ins Gelbe ziehend, und wird beim Erhitzen in $\acute{Hg}^2\acute{\acute{\acute{\acute{\acute{P}}}}}$ und $\acute{Hg}^2\acute{P}$ zersetzt.

$\acute{Ag}^2\acute{\acute{\acute{P}}}$ sieht in Masse grau aus, gibt aber ein blassgelbes Pulver.

Die *Sulphophosphate* werden erhalten, wenn man $\acute{R}\acute{P}$ mit 4 Atomgewichten Schwefel vermischt und das Gemenge in Wasserstoffgas erhitzt, wobei sich die Hälfte von dem Phosphor-

sulfid in Krystallen sublimirt. Ihre Formel ist $\overset{\prime\prime}{R}{}^2\overset{\prime\prime\prime}{P}$.

$\acute{C}u^2\overset{\prime\prime\prime}{P}$ ist ein hellgelbes Pulver, welches durch zu starke Hitze leicht basisch wird, ohne dass es sich dunkler färbt.

$\acute{H}g^2\overset{\prime\prime\prime}{P}$ sublimirt in weissen glänzenden, im Durchsehen etwas gelblichen Krystallen.

$\acute{A}g^2\overset{\prime\prime\prime}{P}$ wird halbgeschmolzen und ist nach dem Erkalten gelb mit erdigem Bruch. Es gibt ein schönes, tief gelbes Pulver. Bei der trocknen Destillation lässt es $\acute{A}g^2\acute{P}$ in Gestalt eines schwarzen Pulvers zurück.

Chemische Analyse. Prüfung auf Jod.

Steinberg *) hat gezeigt, dass man in einer jodhaltigen Flüssigkeit, die so wenig Jod enthält, dass dasselbe auf keine andere Weise darin entdeckt werden kann, mit einem Platindraht, der mit ein wenig Stärkekleister umgeben ist, eine deutliche Reaction auf Jod bekommt, wenn ein elektrischer Strom durch die Flüssigkeit geleitet wird, in welcher der Platindraht der positive Leiter ist. Gleichwie der elektrische Strom auf diese Weise das schärfste Reagens für die geringsten Quantitäten von einem Jodür ist, so ist auch Jodkalium, wie wir wissen, das empfindlichste Reagens für den schwächsten elektrischen Strom.

Bestimmung der Kohlensäure.

Graf Schaffgotsch **) hat eine Methode angegeben, um den Kohlensäuregehalt in festen Carbonaten zu bestimmen.

Man schmilzt Borax in einem gewogenen Pla-

*) Journ. f. pr. Chem. XXV, 387.
**) Pogg. Ann. LVII, 263.

[Pla]tintiegel zu Glas und erhält dieses so lange in Fluss, als es noch an Gewicht verliert, worauf das gemeinschaftliche Gewicht des Tiegels und des Glases bestimmt wird. Dann wiegt man, höchstens $\frac{1}{6}$ vom Gewicht des Boraxglases, das vorher wohl getrocknete Carbonat hinein, welches nur in Pulverform auf das Boraxglas gelegt zu werden braucht, und erhitzt bis zum Schmelzen, wodurch das Boraxglas allmälig und ohne Brausen die Kohlensäure austreibt und die Base auflöst, worauf das Schmelzen fortgesetzt wird, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Enthält die Probe gleichzeitig Wasser, so kann dessen Quantität durch einen besonderen Versuch bestimmt und nachher von dem Gewichtsverlust beim Glühen abgezogen werden. Diese Methode sieht bequem und hinreichend genau aus, was er auch durch die Analyse einiger bereits bekannter Carbonate bestätigte. Ich bemerke dabei, dass er aus isländischem Spath 44,12 bis 44,16 Proc. Kohlensäure enthalten hat, oder mehr, als Erdmann und Marchand bei ihrer Analyse des künstlichen kohlensauren Kalks erhalten haben, und nicht völlig so viel, wie ich aus dem künstlichen erhielt, was zwischen 44,24 und 44,37 variirte.

Scheidung der Kalkerde und Talkerde.

Hochstetter*) hat in der Absicht, die von mir angegebene Scheidungsmethode von Kalkerde und Talkerde in ihren Chlorüren mit Quecksilberoxyd (Lehrb. der Chemie, 2te Aufl. X, 70) zu prüfen, den Versuch gemacht, eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium mit Quecksilberoxyd zu

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 373.

kochen, und hat gefunden, dass sich dabei Queck-silberchlorid in merklicher Menge bildet und Kali-hydrat abgeschieden wird, welches dabei Kohlen-säure aus der Luft anzieht, woraus er den Schluss zieht, dass dieser Umstand die Methode unzu-verlässig mache. — Ich habe dabei nichts anderes zu erinnern, als dass dieser Versuch auf keine Weise die von mir angewandte Methode berührt. Dieselbe besteht darin, dass man eine concen-trirte Lösung von Chlorcalcium, welche Chlor-magnesium enthalten kann, mit Quecksilberoxyd vermischt, zur Trockne verdunstet und den Rück-stand glüht, bis alle Reste von Quecksilber dar-aus ausgetrieben sind. Darauf löst sich ein et-was basisches Chlorcalcium in der Flüssigkeit auf, und die Talkerde bleibt zurück.

Neue Methode, um Metalle mit Schwefel verbunden auszufällen.

Himly *) hat eine neue Methode angegeben, um Schwefelmetalle auszufällen, ohne dazu die Anwendung von Schwefelwasserstoff zu bedürfen. Sie besteht darin, dass man die Metalllösung mit dithionigsaurem Natron, $\dot{N}a\bar{S}$, vermischt, in den meisten Fällen wird dadurch noch nichts gefällt; wird aber dann Salzsäure zugesetzt, so fällt so-gleich Schwefelmetall nieder. Arseniksäure Z. B. wird auf diese Weise aus arseniksaurem Alkali sogleich reducirt. Alle Metalle, die durch Schwe-felwasserstoff gefällt werden, werden auch auf diese Weise gefällt. Es gibt jedoch Ausnahmen, z. B. Cadmium und Wismuth. Bis zu welchem Grade sich diese Fällungsmethode als ein sicheres Scheidungsmittel anwenden lässt, müssen fortge-setzte Forschungen, welche Himly vorzuneh-

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 105.

nen beabsichtigt, weiter darlegen. Die Vortheile dieser Methode bestehen darin, dass man den beschwerlichen Geruch und die Langsamkeit, welche mit der Fällung durch Schwefelwasserstoff verbunden sind, vermeidet. Dagegen fällt das dithionigsaure Natron das Schwefelmetall auf einmal, aber mit einem veränderlichen Schwefelgehalt, je nach dem ungleich grossen Ueberschuss an dithioniger Säure, welcher hinzugekommen ist, und welcher dabei gänzlich zersetzt wird in Schwefel und in schweflige Säure, welche in der Flüssigkeit frei werden. Der Theil davon, welcher zur Fällung des Schwefelmetalls verbraucht wird, verwandelt sich dadurch in Schwefelsäure, dass er 1 Atom Schwefel gegen 1 Atom Sauerstoff vertauscht.

Bestimmung des Kupfergehalts in einer Lösung von einem Kupfersalz.

Die Methode von Fuchs, den Kupfergehalt in der Lösung eines Kupferoxydsalzes durch Bestimmung des Gewichts von Kupfer zu finden, welches zur Reduction von jenem zu Oxydulsalz aufgelöst wird (Jahresber. 1841, II, 185), ist von Levol *) wesentlich verbessert worden. Er giesst die Lösung des Salzes in eine Flasche, setzt Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit klar blau geworden ist, verdünnt mit siedendem Wasser, so dass die Flasche angefüllt wird, schiebt einen reinen gewogenen Kupferstreifen hinein und verschliesst luftdicht. Wenn das Liquidum farblos geworden ist, wird der Streifen wieder herausgezogen, gewaschen, getrocknet und gewogen. Diese Methode hat den Vortheil, dass sie mit Kupfersalzen von allen Säu-

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 381.

ren angewandt werden kann, selbst mit Salpetersäure.

Scheidung des Mangans und Zinks, welche sich in einer stark salmiakhaltigen Flüssigkeit aufgelöst befinden.

Otto *) gibt folgende Methode zur Scheidung von Mangan und Zink an, wenn diese sich in einer stark salmiakhaltigen Flüssigkeit aufgelöst befinden. Man versetzt die Lösung mit kaustischem Ammoniak, wodurch nichts niedergeschlagen wird, leitet Schwefelwasserstoffgas bis zur Ausfällung der Metalle hinein, und löst das Schwefelmangan in Essigsäure, von der Schwefelzink nicht aufgelöst wird.

Scheidung des Uranoxyds von Oxyden, die in kohlensaurem Ammoniak auflöslich sind.

Uranoxyd ist leicht von solchen Metalloxyden zu scheiden, die sich nicht in kohlensaurem Ammoniak auflösen, aber nicht von denen, die darin auflöslich sind, wie z. B. von den Oxyden des Zinks, Kobalts und Nickels. Ebelmen **) hat dazu folgende Methode angegeben: Die Lösung wird mit kohlensaurem Kali gefällt und der gewaschene Niederschlag mit einer gesättigten Lösung von Kalibicarbonat behandelt, welches das Uranoxyd auflöst. Die Lösung wird abfiltrirt, zur Trockne verdunstet und das Salz geglüht, worauf man das kohlensaure Kali mit Wasser auszieht, wobei uransaures Kali, $\dot{K}\dddot{U}^2$, zurückbleibt; dasselbe kann man glühen und wiegen, oder wenn man lieber will, mit Salzsäure sättigen, zur Trockne verdunsten und im Platintiegel, in welchen durch eine Oeffnung im Deckel Wasserstoffgas eingeleitet wird, durch gelindes Glühen zu Oxydul reduciren, welches dann gewaschen und gewogen wird. Enthält das Uranoxyd Phos-

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII, 347.

**) Das. XLIII, 315.

phorsäure oder Arseniksäure, so lösen sich dieselben in dem Bicarbonat mit auf, können aber nicht dadurch geschieden werden, dass man eine gewogene Quantität Eisen in Königswasser auflöst und der Lösung zusetzt, ehe diese gefällt wird. Wenn sich dann das Uranoxyd in dem Bicarbonat auflöst, so bleiben die Säuren mit dem Eisen verbunden zurück und können ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

Cyankalium zur Scheidung von Metallen bei Analysen.

Ich mache hier auf die Versuche von Fresenius und Haidlen *) nochmals aufmerksam, welche die Anwendung des Cyankaliums als quantitatives Scheidungsmittel bezwecken. Ich mache hier daraus keinen Auszug, weil ich glaube, dass wir in allen diesen Fällen bessere Mittel und Wege haben; inzwischen können Fälle vorkommen, wo die angegebene Methode vorzugsweise angewandt werden könnte. Sie ist jedoch noch nicht genau genug studirt.

Analyse des Braunsteins.

Ueber die Methode, Braunstein in Rücksicht auf seinem Werth für technische Anwendungen zu analysiren, hat Ettling **) eine von ihm angewandte Methode mitgetheilt, deren Anführung aber hier zu weitläufig werden würde, weshalb ich auf die Abhandlung verweisen muss.

Arsenikprobe.

Ueber die Arsenikprobe im Allgemeinen ist eine besondere kleine Schrift von Duflos ***) und Hirsch herausgegeben worden, welche auf 50

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 139.

**) Das. XLIII, 185.

***) Das Arsenik, seine Erkennung und sein vermeintliches Vorkommen in organisirten Körpern, von Dr. A. Duflos und A. G. Hirsch. Breslau 1842.

Seiten eine klare und vollständige Darstellung der bis jetzt gebräuchlichen oder vorgeschlagenen Methoden gibt, um die Gegenwart von Arsenik in gerichtlichen Fällen zu entdecken. Sie halten die Marsh sche Probe nicht für die zuverlässigste, sondern sie räumen der Fällung mit Schwefelwasserstoff und Reduction des Arseniks aus dem Schwefelarsenik den ersten Platz ein. Die Methode nach welcher sie dieses erreichen, ist in der Kürze folgende:

Die verdächtige Masse, in welcher Stückchen von arseniger Säure nicht aufgefunden werden können, z. B. ein Magen mit seinem Inhalt, wird, nachdem er zerschnitten worden ist, in einer tubulirten Retorte mit der gleichen Gewichtsmenge Salzsäure (von der man sich vorher mit Schwefelwasserstoff überzeugt hat, dass sie arsenikfrei ist) vermischt, die Retorte mit einer Vorlage, welche ein wenig Wasser enthält, verbunden, und der grösste Theil des Liquidums in einem Bad von Chlorcalcium abdestillirt, bis die Masse in der Retorte breiförmig geworden ist. Nach dem Erkalten wird dieselbe mit ihrer doppelten Gewichtsmenge starken Alkohols (alkoholisirten Weingeists) genau vermischt und damit einige Zeit bei Seite gestellt, worauf man das Aufgelöste auf ein Filtrum nimmt und mit Alkohol auswäscht. Von dem Durchgegangenen wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit dem bei der ersten Destillation erhaltenen sauren Wasser, welches ein wenig Chlorarsenik enthalten kann, vereinigt. Die Flüssigkeit wird dann mit Schwefelwasserstoff versetzt und in einem offenen lose bedeckten Glase bei + 50° bis + 60° stehen

gelassen, bis aller Schwefelwasserstoff daraus abgedunstet ist. Dann wird sie filtrirt und das Schwefelarsenik auf ein Filtrum genommen. Ist die Quantität so gering, dass sie nicht davon abgenommen werden kann, so löst man sie in kaustischem Ammoniak, verdunstet die Lösung in einer Porcellanschale zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit Salpetersäure von 1,35 bis 1,40 specif. Gewicht, die auch wieder davon verdunstet wird, worauf man die Masse mit der sechs bis achtfachen Gewichtsmenge wohl verkohlten Weinsteins (schwarzen Flusses) vermischt und das Gemenge mit ein wenig Wasser zu einem Teig anknetet, den man auf eine 1½ bis 2 Linien breite Scheibe von Fensterglas ausstreicht und darauf wohl austrocknet. Dann schiebt man sie in ein 3 Linien weites Glasrohr, welches an einem Ende in eine feinere Röhre ausgezogen worden ist, leitet Wasserstoffgas hinein, welches zuerst durch ein Rohr, welches lose eingeschobene und mit einer Lösung von Quecksilberchlorid befeuchtete Baumwolle enthält, und dann durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr geleitet worden ist, und erhitzt die Stelle, wo die mit der Masse bestrichene kleine Glasscheibe liegt, bis zum Glühen, wodurch sich das Arsenik reducirt und auf die gewöhnliche Weise absetzt. Beträgt aber der Schwefelniederschlag mehr, z. B 1 oder 2 Gran, so wird er in warmer verdünnter Kalilauge aufgelöst, der man eine dem Kali darin gleichkommende Gewichtsmenge Salpeters zusetzt, worauf man die Flüssigkeit eintrocknet und den Rückstand schmilzt. Dann wird er in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Essigsäure gesättigt, gekocht

bis zur Austreibung der Kohlensäure, mit Kalkwasser gefällt und der abfiltrirte arseniksaure Kalk noch feucht mit seiner vierfachen Gewichtsmenge von einem gröblich pulverisirten Gemenge von Borax und Kohlenpulver welches vorher stark ausgeglüht worden ist, gemengt, in ein Sublimationsrohr gelegt und zur Reduction des Arseniks mit einer Löthrohrflamme erhitzt.

Sie haben die Resultate ihrer Untersuchung in folgenden Momenten aufgestellt:

1. Arsenik zeigt in seinem metallischen Zustande solche Kennzeichen, dass sie völlig hinreichend sind um darzulegen, dass es Arsenik ist.

2. Zu diesem Zweck bedarf es nur der geringsten, nicht einmal wägbaren Quantität davon.

3. Die Reduction des Arseniks zu Metall ist deshalb in gerichtlichen Fällen unumgänglich nothwendig als Beweis, dass die geprüfte Masse Arsenik enthält.

4. Andere Reactionsproben, wiewohl sie auch mit dem gewöhnlichen Verhalten der arsenigen Säure übereinstimmen mögen, machen niemals die Reduction entbehrlich.

5. Wenn die Arsenikprobe unmittelbar mit organischen Stoffen geschieht, so erfordert die Marshsche Probe eine Menge von Umwegen und eine besonders grosse Vorsicht; die angeführte Probe mit Schwefelwasserstoff ist deswegen besser und sicherer.

6. Wird die Marshsche Probe angewandt, so ist die von Berzelius angegebene Methode, das Arsenik aus dem Gase aufzufangen, die beste (Mit Kupferoxyd, Jahresber. 1841, S. 193—198).

7. Durch Kochen der Probe mit Salzsäure

wird alle arsenige Säure ausgezogen. Dadurch wird die langdauernde, vorbereitende Beihülfe mit Kali oder Salpetersäure überflüssig.

8. Schwefelwasserstoff fällt *alle* in der Salzsäure aufgelöste arsenige Säure in Gestalt von Schwefelarsenik.

9. Die Reduction des Arseniks aus seiner Verbindung mit Schwefel nach der alten von Berzelius angegebenen Methode verdient der Marsh'schen Probe vorgezogen zu werden, und man kann dabei selbst ein völlig arsenikfreies Zink entbehren.

10. Die Behandlung mit Salpetersäure nach Orfila's Methode ist sehr schwierig und unsicher.

11. Knochen enthalten kein normales Arsenik.

12. Das in die Organisation eines lebenden Körpers aufgenommene Arsenik bleibt, wenn das Leben nicht verlischt, nicht zurück, sondern es wird allmählig daraus wieder weggeführt.

Im Uebrigen sind auch noch in dem verflossenen Jahre eine Menge von Beobachtungen über die Marsh'sche Probe gemacht worden, die ich hier ganz übergehen zu müssen glaube, mit Ausnahme derer, die mir eine besondere Aufmerksamkeit zu verdienen scheinen.

Otto*) hat in Rücksicht auf die Anwendung von kaustischem Kali zur Ausziehung der arsenigen Säure aus organischen Stoffen eine sehr wichtige Bemerkung gemacht, die bisher allen denen, welche dieses Reagens angewandt haben, entgangen war. Alle Stoffe, welche Albumin und Fi-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. XLII, 349.

brin enthalten, geben bei der Auflösung mit kaustischem Kali eine Auflösung von Proteinkali und Schwefelkalium, welches, wenn arsenige Säure darin eingemengt vorhanden ist, in Kaliumsulfarsenit verwandelt wird. Wird dann die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt, so fällt arseniges Sulfid mit Proteïn nieder, und wenn dann die Quantität geringe ist, so kann auf diese Weise der ganze Gehalt verloren gehen; ist sie grösser, so verliert man immer soviel davon, als mit diesem Schwefel $\overset{'''}{As}$ bilden kann. Otto vermischte 1 Gran arseniger Säure mit einem Ei und einigen gekochten Kartoffeln, und behandelte die Lösung mit kaustischem Kali nach der gewöhnlichen Vorschrift. Die mit Salzsäure im Ueberschuss ausgefällte Flüssigkeit war *arsenikfrei*. Diese Beobachtung, deren Richtigkeit vorausgesehen werden konnte, muss die Behandlung mit Kalihydrat von der Arsenikprobe verbannen, wenn schwefelhaltige organische Stoffe eingemengt sind.

Reinsch *) hat über die von ihm angegebene Methode, das Arsenik aus einer mit Salzsäure stark versetzten Lösung auf metallisches Kupfer niederzuschlagen (Jahresber. 1843, S. 174), neue Proben angestellt; er wendet sie nun auch in solchen Fällen an, wo das Arsenik durch Salzsäure aus organischen Stoffen ausgezogen worden ist, und gibt ihre Empfindlichkeit als so gross an, dass eine Flüssigkeit, die nur 1 Milliontel Arsenik enthält eine deutliche Reaction gibt. Er trocknet den mit Salzsäure und Wasser abgespülten Kupferstreifen und erhitzt ihn bis

*) Buchn. Rep. z. R. XXVII, 313.

zum Glühen in einem langen Glasrohr, durch welches ein schwacher Luftstrom geht, wodurch sich das Arsenik oxydirt und an den kälteren Theilen des Rohrs in Gestalt eines weissen Anflugs ansammelt, der zu anderen Reactionen angewandt werden kann.

Fordos und Gelis*) haben als beste Methode zur Entfernung organischer Stoffe für die Marsh'sche Probe angegeben, dass man sie mit 10 bis 15 Proc. vom Gewicht der Masse kaustischen Kali's behandelt, die Lösung in der Kälte mit verdünnter Salpetersäure sättigt, die dadurch gefällte Masse abfiltrirt und mit verdünnter Säure auswäscht, die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet, den Rückstand in kleinen Portionen nach einander in einen erhitzten Tiegel wirft, und ihn nach beendigter vorsichtiger Verbrennung zu der Marsh'schen Probe anwendet. Abgesehen von den vorhin angeführten Nachtheilen des Gebrauchs von Kali, welche ihnen nicht bekannt waren, so ist auch kein Wort über den Einfluss des Stickoxydgases angeführt worden, welches bei der Anwendung dieser Masse zugleich mit dem Wasserstoffgase erhalten werden muss.

Unterscheidung von Antimon und Arsenik bei der Arsenikprobe.

Die im Jahresberichte 1842, S. 150, nach Bischoff angegebene Methode, vermittelst einer alkalischen Auflösung von chlorigsaurem Natron (Liqueur de Labarraque) Arsenik und Antimon zu unterscheiden, wodurch nämlich das erstere vollständig aufgelöst wird mit Zurücklassung des letzteren, ist von Esenwein**) bestätigt worden,

*) Journ. de Ch. Méd. 2 Ser. V, 301.

**) Buchn. Repert. Z. R. XXVIII, 174.

welcher alle anderen Angaben für diesen Zweck weniger zuverlässig gefunden hat. Dasselbe ist auch von Chevallier*) erklärt worden.

Meissner**) hat zu demselben Endzweck zwei Proben angegeben, die von Werth zu sein scheinen. Hat man das Metall aus dem Gas reducirt, so legt man eine Strecke weit davon ein wenig Jod, und erhitzt dieses, so dass das Gas davon das Metall trifft, von dem es absorbirt wird. Arsenik wird dadurch gelb, glänzend und krystallinisch, Antimon rothgelb und matt. Aus einem Gemeng von beiden löst Wasser die Arsenikverbindung und lässt Jodantimon zurück. Vor der Reduction kann man beide Gase dadurch unterscheiden, dass man sie durch ein Rohr leitet, an dem mehrere Kugeln ausgeblasen worden sind (ein sogenanntes Liebig'sches Rohr), die eine Lösung von kaustischem Kali oder Ammoniak in Alkohol enthalten. Das Antimonwasserstoffgas wird absorbirt und die Lösung dunkel, aber das Arsenikwasserstoffgas geht ganz unangerührt durch. Die Reaction mit Ammoniak findet langsamer statt, wie die mit Kali, aber aus beiden schlägt sich allmählig das Antimon nieder, während die Lösung farblos wird.

Wackenroder***) oxydirt das reducirte Metall in dem Rohr durch einen Strom von atmosphärischer Luft und gelinde Erhitzung. Die arsenige Säure ist flüchtiger wie Antimonoxyd, und schiesst immer in regelmässigen, mikroscopischen

*) Journ. de Ch. Med. 2 Ser. VIII. 91.

**) Journ. f. pr. Chem. XXV, 243.

***) Pharmac. Centr. Blatt. 1842, S. 447.

…taëdern an, die antimonige Säure dagegen gibt …regelmässige prismatische Krystalle. Man kann …e arsenige Säure aus dem Rohr treiben, aber …e antimonige Säure oxydirt sich bei dem Ver…che und bildet eine weisse, feuerbeständige Ver…ndung $= \overline{Sb}$, welche sich an dem Glase be…stigt und nach der Verflüchtigung des Arseniks …rch Glühen in einem Strom von Wasserstoffgas …ucirt werden kann, wodurch dann die Innen…te des Rohrs schwarz wird an der Stelle, wo …rher der weisse Körper war.

Fresenius*) scheidet die miteinander in ei…m Rohr reducirten Metalle auf folgende Weise: …rch das Rohr wird trocknes Schwefelwasser…offgas geleitet und der Metallspiegel gelinde er…tzt. Beide Metalle vereinigen sich dabei mit …hwefel. Das Schwefelarsenik sublimirt sich …n Stück davon mit gelber Farbe, und das Schwe…antimon bleibt zurück und wird schwarz. Nach …endigung dieser Reaction leitet man trocknes …lzsäuregas durch das Rohr und erhitzt dieses …linde. Dadurch verwandelt sich das Schwefel…timon unter Bildung von Wasserstoffsulfid in …lorantimon, welches mit dem Gasstrom wegge…ührt wird, und in Wasser zur weiteren Prüfung …fgefangen werden kann. Das Schwefelarsenik …eibt unverändert, und kann, wenn das Antimon …eg ist, in kaustischem Ammoniak aufgelöst und …eiter geprüft werden.

Danger**) und Flandin suchen Antimon bei einer vermutheten Antimon-Vergiftung auf fol-

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLIII. 361.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 446.

gende Weise auf: die organische Masse wird mit Schwefelsäure gekocht und in dem Augenblick, wo sie flüssig wird, erkalten gelassen, worauf man salpetersaures Natron zusetzt, die Verkohlung fortsetzt und die trockne Kohlenmasse am Ende mit einer verdünnten Lösung von Weinsäure in Wasser auszieht, aus der dann das Antimon auf gewöhnliche Weise ausgefällt werden kann.

Organische Analyse.

Reiset *) hat darzulegen gesucht, dass bei der Verbrennung organischer, stickstoffhaltiger Körper mit einem Gemenge von Natronhydrat und Kalk zur Bestimmung ihres Stickstoffgehalts einige Fehler begangen werden können. Der erste davon bestehe darin, dass sich der Stickstoff, welcher in der Luft des Verbrennungsrohrs enthalten ist, mit Wasserstoff zu Ammoniak vereinige, so dass bei Analysen von stickstofffreien Stoffen auf diese Weise immer ein kleiner Stickstoffgehalt erhalten werde, weshalb die in dem Verbrennungsrohr eingeschlossene Luft gegen eine nicht stickstoffhaltige Gasart ausgewechselt worden sein müsse. Der andere Fehler entstehe dadurch, dass bei dem Auffangen des Ammoniaks in Salzsäure zugleich Kohlenwasserstoffverbindungen aufgenommen würden, welche nachher das Platinchlorid reduciren und ein wenig unlösliches Platinchlorür bilden, welches, wenn das Salz reducirt wird, Platin zurücklässt, dem kein Ammoniakgehalt entspricht, und welches also den Stickstoffgehalt zu gross macht.

Diese Einwürfe haben neue Untersuchungen

*) Journ. für pract. Chem. XXVII, 34.

veranlasst von Will*) und von Fownes**): Beide haben dargelegt, dass Reiset's Bemerkung unrichtig ist, und dass bei der Anwendung von völlig stickstofffreien Materialien keine Spur von Ammoniak gebildet wird. Will leitete 3000 bis 4000 Cubik Centimeter theils Luft, theils reines Stickgas über ein Gemenge von Zucker und Natronkalk während der Zersetzung in einem langen Rohr, ohne dass sich dabei Ammoniak bildete. Auf nassem Wege ausgeschiedene Krystalle von metallischem Zinn gaben mit Natronhydrat eine kaum merkbare Quantität von dem Platindoppelsalze. Sind sie dagegen vorher mit Fingern gehandhabt worden, so bilden sich deutliche Spuren von Platinsalmiak. Will leitet das Resultat von Reiset's Versuchen von einem möglichen geringen Gehalt von Salpeter in seinem Natron her. In Betreff der Zersetzung des Platinchlorids durch Kohlenwasserstoff, wenn dieser in der Flüssigkeit aufgelöst ist, so hat sie Will ebenfalls durch befriedigende Versuche als ungegründet nachgewiesen. Auch Gerhardt***) hat bei seinen Versuchen die Bemerkung Reiset's nicht bestätigt gefunden.

Gaultier de Claubry†) hat vorgeschlagen, in den Fällen, wo zur Analyse einer organischen Verbindung kein anderes Salz angewandt werden kann, als ein Kali- oder ein Barytsalz, die die Kohlensäure in einer nicht sicher zu berech-

*) Annal. d. Ch. und Pharm. XLV, 95.

**) Das. S, 104.

***) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 68.

†) Comptes rend. 1 Sem. 1842, p. 645.

nenden Menge zurückhalten, das Salz sehr genau mit wasserfreiem, jedoch vorher nicht geschmolzenen phosphorsaurem Kupferoxyd zu mengen, dessen Phosphorsäure sich während der Analyse mit der alkalischen Base vereinigt und die Kohlensäure austreibt.

Apparate. Trockenapparat.

Soubeiran *) hat einen Apparat beschrieben, um mittelst eines Saugapparats bei $+100^{\circ}$ in einem Strom von getrockneter und erwärmter Luft zu trocknen. Wegen Mangels einer Zeichnung muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Saugapparat.

Bolley **) hat eine Modification des Brunner'schen Saugapparats beschrieben, bei dem man vermittelst einer besonderen Construction des Hahns beim Wechseln des Reservoirs nicht das Saugrohr zu wechseln braucht. In Betreff der Einzelheiten muss ich auf seine Beschreibung hinweisen.

Baron Wrede hat für das Laboratorium unserer Academie der Wissenschaften einen ähnlichen Saugapparat construiren lassen, durch welchen dieselben Vortheile auf eine viel einfachere Weise erreicht werden. Seine Beschreibung würde ohne Zeichnung nicht verstanden werden können.

Apparat zu organischen Analysen.

Erdmann und Marchand ***) haben die Methode beschrieben, nach welcher sie Verbrennungsanalysen nach dem Verfahren von Hess durch Verbrennung in Sauerstoffgas vornehmen, und haben eine Zeichnung des Apparats mitgetheilt. Das Zuleiten des Gases geschieht mittelst eines Hahns,

---

*) Journ. de Ch. et de Pharm. I, 502.

**) Ann. d. Ch. und Pharm. XLI, 322.

***) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 129.

dessen Oeffnung vermittelst einer festen Schraube ohne Ende gegen ein an dem Hahn befestigtes Kammrad regulirt, während die Grösse der Bewegung des Hahns durch einen Zeiger an einem graduirten Kreisbogen ausgewiesen wird.

Glasstöpsel.

v. Ehrenberg *) hat eine Untersuchung mitgetheilt über die richtige Form von Glasstöpseln, welche wohl schliessen und sich nicht so leicht befestigen sollen, wie die fast cylindrischen in französischen Flaschen, welche wohl schliessen, aber sich häufig festsetzen. v. Ehrenberg ist zu dem Resultat gekommen, dass der Stöpsel ein stumpfer Kegel sein muss, dessen spitzer Winkel 8° ist. Mit 9° bis 10° kann der Stöpsel wohl noch befestigt werden, aber darüber kann dieses nicht mehr geschehen, indem er dann nur wie ein Deckel aufliegt. An kleinen Flaschen mit engen Hälsen kann die Spitze des Kegels 7°, aber keineswegs darunter sein.

Wenn Gase oder sehr flüchtige Stoffe eingeschlossen werden sollen, so bestreicht Gay-Lussac den oberen Drittheil des Stöpsels mit Talg.

Kautschuck, welches für Gase nicht durchdringlich ist.

Chevreul **) hat durch Versuche gezeigt, dass Kautschuck, wiewohl es bei einer gewissen Dicke als undurchdringlich für Gase angesehen werden kann, dieses doch nicht absolut ist, und besonders geht die Diffusion von zwei verschiedenen Gasen, die sich getrennt auf jeder Seite desselben befinden, leicht hindurch. Dieser Uebelstand wird auf das Genaueste vermieden, wenn man das Kautschuckrohr auswendig mit Leinöl be-

*) Journ. f. pract. Chem. XXVI. 328,
**) Das. XXVI, 35.

streicht, und vor allen, wenn man es ein Paar Stunden lang in fast siedendem Leinöl liegen lässt*).

Peyron**) hat einige Versuche angestellt, die dasselbe Verhalten ausweisen, und ist in Rücksicht auf die Art dies mit Leinöl zu verhindern, zu demselben Resultat gekommen.

---

*) Ich habe das französische Original von diesem aus dem deutschen Journal entnommenen Artikel nicht wieder finden können. Ich vermuthe hier einen Irrthum in Chevre[illegible] Ausdruck, denn Kautschuck löst sich in Leinöl in viel [illegible]ringerer Wärme. Ich muss erwähnen, dass die Kautschu[illegible]röhren, deren ich mich bediene, nach der Vorschrift [illegible] meinem Lehrbuche aus westindischen Flaschen gemacht w[illegible]den durch Schneiden, nicht aus den ausgewalzten dün[illegible]ren Kautschuckplatten, welche später in Gebrauch gek[illegible]men sind, und welche in Betreff der Undurchdringlich[illegible] den ersteren bedeutend nachstehen. Bei ihrer Anwend[illegible] z. B. bei Versuchen mit der Luftpumpe habe ich oft ge[illegible]hen, dass das Barometer darin 24 Stunden lang unbew[illegible] auf derselben Stelle stehen blieb. Vermeidet man also [illegible] Anwendung von Röhren aus dünnem Kautschuck, so k[illegible] man bei Versuchen, die nicht über 12 Stunden daue[illegible] sicher sein, dass die Porösität keinen bemerkbaren Einfl[illegible] ausübt.

**) Poggend. Ann. LVI, 587.

Mineralogie.

Die Schwierigkeit für Anfänger, bei der Bestimmung von Mineralien über Art und Namen ins Klare zu kommen, welche dadurch entsteht, dass es an einem System fehlt, welches die Abhülfe dieses Bedürfnisses zum Hauptzweck hat, ist lange bekannt gewesen. Linné's Sexualsystem für Pflanzen und zum grossen Theil sein zoologisches System hatten die hauptsächliche Bestimmung, das Examiniren eines unbekannten Gegenstandes möglich zu machen. Diesem Mangel für die, welche Mineralogie studiren, hat Nordenskjöld durch einen *Utkast till et Examinationssystem för mineralierna* *) abzuhelfen gesucht.

Examinationssystem der Mineralogie.

Dieses System gründet sich auf Folgendes, was ich nach dem Verfasser anführe:

„Die Umstände, welche nothwendig ausgemittelt sein müssen, ehe ein Mineral seinen äusseren Verhältnissen nach bestimmt werden kann, sind *Krystallisation*, *Härte* und *specifisches Gewicht*.

Wenn man diese drei Umstände folgerichtig anwendet und die Mineralien eintheilt in *Abtheilungen* nach den ungleichen Krystallsystemen, zu welchen ihre Krystallform gehört, in *Unterab-*

*) Acta Societatis Scientiarum Fennicae I, 627.

theilungen von einer jeden derselben nach ihrer ungleichen Härte und wiederum diese Unter- theilungen in *Gruppen* nach dem ungleichen spe- cifischen Gewicht, so erhält man in ein und der- selben Gruppe so wenig Species, dass es leicht wird, die Individuen in jeder Gruppe durch ihre übrigen äusseren Kennzeichen und ihr Verhalten vor dem Löthrohre weiter zu unterscheiden.

Das System hat 6 Abtheilungen nach den an- genommenen 6 Krystallformen: 1. Die reguläre; 2. die rhomboëdrische; 3. die pyramidale; 4. die prismatische; 5. die hemiprismatische; und 6. die tetartoprismatische.

Zur Bestimmung der Abtheilung, zu welcher ein Mineral gehört, ist es weniger erforderlich das System selbst zu entwickeln, als zu entschei- den, welchem System der Krystall angehört, was in den meisten Fällen leicht ist, mit Ausnahme der 3 letzten (früher häufig unter dem gemein- schaftlichen Namen des prismatischen Systems vereinigten), wo einmal ein genaueres Studium des Krystalls erforderlich wird.

Die grösste Anzahl von Unterabtheilungen, welche sich auf die Härte gründet, ist 10. Das Princip für die Eintheilung ist die Mohssche Skale: Diamant = 10, Korund = 9, Topas = 8, Quarz = 7, Feldspath = 6, Apatit = 5, Flussspath = 4, Kalkspath = 3, Gyps = 2 und weisser Kalk = 1. Die Grenzen für die Härte in einer jeden Unter- abtheilung wird so bestimmt, dass Mineralien, de- ren Härte mit 4,5 bis 3,6 ausgedrückt werden kann, einer Unterabtheilung angehören, und die, deren Härte mit 3,5 bis 2,6 ausgedrückt wird, einer an- deren.

Die Gruppen werden nach dem specif. Gewicht bildet, aber ihre Anzahl kann nicht a priori bestimmt werden. Da das specif. Gewicht eines Minerals von derselben Species nach ungleichen Fundorten nicht immer genau gleich ist, so müssen die Gruppen so gewählt werden, dass der Unterschied zwischen dem höchsten und niedrigsten specif. Gewicht innerhalb der Gruppe nicht zu klein wird, ehe eine Gruppe von dem nächsten höheren oder niedrigeren specif. Gewicht folgt. Je grösser der Unterschied zwischen dem höchsten und niedrigsten ist, desto sicherer bestimmt kann die Gruppe angesehen werden.

Wenn die Mineralien nach diesen Grundsätzen aufgestellt sind, so ist es selten der Fall, dass ein Mineral, welches einer Gruppe angehört, in eine andere zu passen scheint. Um dann zuletzt die Individuen in einerlei Gruppe unterscheiden zu können, werden einige der am meisten in die Augen fallenden äusseren Kennzeichen, oder, wenn diese nicht hinreichend deutlich sind, einige einfache und leicht bestimmbare Verhältnisse vor dem Löthrohre zu Hülfe gerufen. Ist der Name gefunden, so wird das Mineral wegen seiner noch übrigen Beschreibung in dem chemischen Mineralsystem aufgesucht, zu dem das Examinationssystem nur ein Supplement ist."

In Rücksicht auf die Einzelheiten der Eintheilung nach diesen Principien muss ich auf die Abhandlung verweisen, welche nur den ersten Umriss enthält. Wir dürfen wohl bald erwarten, dass dieses System mehr in den Einzelheiten ausgeführt in einer besonderen Arbeit herausgegeben werde.

Beim ersten Blick auf diese Arbeit zeigt sich

für ihre Anwendung sogleich die practi[illegible] Schwierigkeit, dass das Mineral Krystallform [illegible] ben muss. Aber der Student, welcher die [illegible] hülfe des Examinationssystems nöthig hat, fin[illegible] in der Natur vielleicht nicht einmal von 10 Mi[illegible] ralien eins krystallisirt, und wünscht und m[illegible] doch auch wissen, was das nicht krystallisirte [illegible] Diese Schwierigkeit ist dem Verfasser nicht e[illegible] gangen, aber es ist nicht leicht, anwendbare Pri[illegible] cipien für ein Examinationssystem aufzufind[illegible] welches nicht die Krystallform einschliesst. W[illegible] müssen jedoch hoffen, dass ein solches zu find[illegible] steht.

Krystallographie.

In der Krystallographie ist unter dem Name[illegible] *System der Krystalle* eine sehr wichtige Arb[illegible] von Frankenheim*) mitgetheilt worden. [illegible] zwischen kann ich hier nur darauf aufmerks[illegible] machen, weil eine Darstellung ihres Inhal[illegible] wenn sie recht fasslich werden soll, die Grenze[illegible] überschreiten würde, welche meinem Beric[illegible] gestattet ist. Die Arbeit schliesst mit Bemerku[illegible] gen über Isomorphie und Dimorphie, und biet[illegible] dafür verschiedene unerwartete Lichtpunkte zu ei[illegible] ner zukünftigen vollkommneren Erforschung d[illegible]

Neue Mineralien Arquerit.

Domeyko**) hat ein neues Mineral beschri[illegible] ben, welches den vorzüglichsten Reichthum in d[illegible] Silbergrube Arqueros in Chili ausmacht. Es i[illegible] ein natürliches Amalgam von silberweisser Farbe, welches in kleinen Octaëdern, Dendriten und i[illegible] körniger Masse vorkommt, sich unter dem Ham[illegible] mer wie reines Silber ausschmieden und mit de[illegible]

*) J. Nova Acta Acad. Nat. Cur. XIX, P. II, 469.
**) Compt. Rend. 1842 1 Sem. p. 566.

ser schneiden lässt. Specif. Gewicht = 10,80. ne Zusammensetzung ist von dem von Moschel-dsberg bereits bekannten sehr verschieden, wie-l in seinen äusseren Characteren kein anderer rschied stattfindet, als dass sich das aus Chili dem Hammer ausplatten lässt. Es besteht aus 5. Silber und 13,5 Quecksilber = Ag^6Hg. rthier hat dasselbe *Arquerit* genannt.

Bei der Versammlung der skandinavischen rforscher in Stockholm im July 1842 hielt rchhammer einen Vortrag über folgende von untersuchte, neue, isländische Mineralien:

Baulit.

Baulit kommt als vulkanische Gebirgsart in dem la-Gebirge auf Island vor. Er ist auch in äl-n Zeiten von dem Vulkan Viti, welcher dem bla-System angehört, ausgeworfen und da als weisses körniges Mineral gefunden worden, engt mit Quarzkrystallen und einem in langen deln angeschossenen, schwarzen, in Salzsäure lichen Mineral. Specif. Gewicht = 2,623. Es rde zusammengesetzt gefunden aus:

		Sauerstoffgehalt =		
Kieselsäure	76,65		41,38	24
Thonerde	11,57		5,10	3
Kalkerde	0,05	0,01		
Talkerde	0,20	0,08		
Kali	3,26	0,55	1,76	1
Natron	3,73	0,96		
Eisenoxydul	0,63	0,16		
	99,09.			

= $\left.\begin{matrix}K\\N\end{matrix}\right\} S^6 + 3 A S^6$. Er ist also eine Art Kali- und Natron-Feldspath, in dem die Basen mit dop-pelt so viel Kieselsäure, wie in dem gewöhnlichen, gesättigt sind. Das Mineral scheint übrigens an

mehreren Orten in der isländischen Vulkanformation vorzukommen.

Die Stuffe von diesem Mineral, welche mir gütigst mitgetheilt worden ist, besteht aus einer Menge grösserer und kleinerer, weisser Kugeln, die aussen etwas röthlich und im Innern weiss sind, mit concentrischem, strahligem Bruch, eingewachsen und zusammengehalten von einer Quarzmasse.

Krahlit. In dem bekannten Obsidian von Hrafntinnabruggr kommen Kugeln vor, die einen concentrischen strahligen Bruch haben, ähnlich den vorhergehenden, aber eine rothe Farbe besitzen. Diese sind *Krahlit* genannt worden. Specif. Gewicht = 2,389. Er ist zusammengesetzt aus:

		Sauerstoffgehalt		
Kieselsäure	71,83		= 38,17	18
Thonerde	13,49	6,30	7,65	3
Eisenoxyd	4,40	1,35		
Kalkerde	1,98	0,56	2,05	1
Talkerde	0,17	0,07		
Natron	5,56	1,42		
Kali, wenig	—			
	100,43.			

$$= NS^6 + \left.\begin{matrix} A \\ F \end{matrix}\right\} S^4$$ *)

*) Bei dieser Gelegenheit führte L. Svanberg an, dass mehrere von den dichten Feldspatharten, welche in Schweden Hällaflinta genannt werden, seinen Analysen zufolge hauptsächlich von diesen beiden Verbindungen ausgemacht werden.

Die Porphyrmasse von Gustafsström ist $rS^9 + 4AS^6$, r in Procenten = 3,6 Kali, 2,1 Natron und 0,8 Kalkerde.

Der hellrothe Hällaflinta von Persberg = $rS^8 + 3AS^2$, r = 0,1 K, 5,9 N und 1,1 C.

Eine dunklere Art von demselben Ort = $2rS^6 + 5AS^2$, r = 0,5 K, 6,5 N und 0,5 C.

...rd kommt in den Höhlungen der Kalkoligoklas.
...va, ausser Pyroxen und Ti-
Mineral vor, welches den
Kalkoligoklas erhalten
...erartigen Tafeln, de-
...umt werden kann,
...matischen System an.
...pecif. Gewicht = 2,729.

...	.	...2	Sauerstoffgehalt	= 31,33	9
...	.	23,32	—	10,89	3
...	.	2,40			
...e	.	8,82			
...erde	.	0,36	—	3,25	1
...tron	.	2,56			
Kali	. .	Spur			

$= \left.\begin{matrix}C\\N\end{matrix}\right\} S^3 + 3AS^2$. Wiewohl die Analyse nicht recht vollständig damit übereinstimmt, so nähert sie sich doch hinreichend dieser Formel um auszuweisen, dass das Mineral diese Zusammensetzung haben muss.

Der gemeinschaftliche Einfluss von schwefliger ...

[1] Hällaflinta von Saxåknut im Kirchspiel Hellefors $= rS^6 + 3AS^6$, $r = 2{,}3K$, $3{,}6N$ und $2{,}5C$.

[2] Dannemora Hällaflinta (Bandjaspis) ist, die dunklere ... $= 2rS^3 + 3AS^2$, $r = 6{,}0K$, $1{,}0N$ und $8{,}0C$. ...dem enthält er $15\frac{2}{3}$ Proc. kohlensaurer Kalkerde.

[3] Die hellere Art $= rS^3 + AS^2$, $r = 3{,}0K$, $0{,}1N$ und ...$1C$. Er enthält 26 Proc. kohlensaurer Kalkerde.

... Sala Hällaflinta ist $rS^2 + 3AS^2$, $r = 7{,}1N$, $7{,}9C$ und ...ne Spur von Kali.

... Hällaflinta von Stumpers Torp in der Nähe von Sala ist $rS^2 + 5AS^2$, $r = 0{,}4K$, $6{,}4N$ und $6{,}1C$.

... Schwarzer Hällaflinta von Hälleforss Stollen lässt seine Bestandtheile zu keinem bestimmten Verhältnisse reduciren.

Säure und Luft verändert diese Mineralien; es schiesst schwefelsaurer Kalk in grösseren Massen an, indem zugleich ein feines Mehl von einer wasserhaltigen Kieselsäure abgeschieden wird. Ausserdem schiesst auf der Oberfläche ein Salz in feinen, nadelförmigen Krystallen an, welches dort *Hversalt* genannt und zur Anwendung als Beitzmittel für schwarze Farben eingesammelt wird. Dieses Salz wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Schwefelsäure	35,16	Sauerstoffgehalt	=	21,05	12
Thonerde .	11,22	5,24	} —	5,31	3
Eisenoxyd .	1,23	0,37			
Eisenoxydul	4,57	1,04	} —	1,89	1
Talkerde .	2,19	0,85			
Wasser . .	45,63		—	40,56	24

Es ist also ein Alaun, in welchem Eisenoxydul und Talkerde das Kali ersetzen, und worin eine kleine Portion Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt ist. Forchhammer fügte hinzu, dass dieses Salz zuweilen mit nur 18 Atomen Wasser vorkomme.

Krisuvigit. Neben diesem Salz kommt ein smaragdgrünes und ein schwarzblaues Mineral vor. Das erstere, welches ein mehr oder weniger mächtiges Lager bei Krisuvig bildet, ist hiernach *Krisuvigit* genannt, und zusammengesetzt gefunden worden aus:

Schwefelsäure	18,88	Sauerstoffgehalt	=	10,04	3
Kupferoxyd .	67,75		—	13,66	4
Wasser . .	12,81		—	11,38	3½
Eisenoxyd und Thonerde .	0,56.				

Wenn dieses Mineral kein Gemenge von zwei basischen Kupfersalzen ist, so könnte man annehmen, dass es aus $\dot{C}u^4\dddot{S} + 3\dot{H}$ zusammengesetzt sei, und dass die Analyse ein wenig zu viel

Wasser gegeben habe, herrührend von hygroscopischem Wasser, welches basische Kupferoxydsalze mit einer besonderen Hartnäckigkeit zurückhalten.

Kupferindigo.

Das jenes begleitende schwarze Mineral, welches deutlich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das erstere hervorgebracht worden ist, besteht aus CuS. Forchhammer nennt es *Kupferindigo.*

Hverlera.

Ausser diesen kommt, in Folge einer allmälig stattgefundenen Einwirkung der Elemente, eine Thonart vor, welche *Hverlera* genannt wird, und welche zusammengesetzt gefunden wurde aus [illegible],99 Kieselsäure, 7,39 Thonerde, 21,21 Eisenoxyd, 0,46 Titansäure und 19,96 Talkerde. Dieser Thon ist bald roth, bald weiss.

Wasserhaltiges Eisenoxydulhydrat.

Forchhammer hat ausserdem ein Mineral von Qualböe auf Suderö, einer der Färöar, untersucht, welches in einem festen Dolorit vorkommt, dessen Blasenhöhlen damit ausgefüllt werden. Wird der Dolorit zerschlagen, so dass sich eine Blasenhöhle öffnet, so zeigt sich dieselbe mit einem olivengrünen, durchsichtigen Mineral gefüllt, welches einen muschligen Bruch und Glasglanz hat, und etwas weniger hart als Kalkspath ist. In weniger als 24 Stunden hat es sich oxydirt, so dass es ganz schwarz geworden ist. Specif. Gewicht = 1,809. Die Analyse gab:

		Sauerstoffgehalt		
Kieselsäure	32,85	Sauerstoffgehalt =	17,07	3
Eisenoxydul	21,56	4,91 } —	6,24	1
Talkerde .	3,44	1,33 }		
Wasser . .	42,15		37,17	6,

$= \left.\begin{matrix} f \\ M \end{matrix}\right\} S^3 + 6Aq$. Dieses Mineral ist wahrschein-

lich dasselbe, wie Macculloch's Chlorophäit. Es ist jedoch jetzt zum ersten Male als ein wasserhaltiges Eisenoxydulsilicat erkannt worden.

Kämmererit. Nordenskiöld *) hat ein neues Mineral von Bisersk, im Gouvernement Perm in Sibirien, beschrieben, welches er zu Ehren des Mineralogen Kämmerer, *Kämmererit* nennt. Es wird von Chromeisen als Muttergestein begleitet, und bildet theils sechsseitige Prismen mit undeutlichen Endflächen und mit einem blättrigen gegen die Axe des Prisma's gerichteten Durchgang, ganz so wie Glimmer, theils blättrige Massen oder im Muttergestein zerstreute Schuppen. Die Oberfläche der Krystalle ist dunkel, aber auf der Durchgangsfläche ist die Farbe roth-violett, ähnlich dadurch im Ansehen dem Lepidolith, aber sie hat hier und da einen Stich ins Grüne, inzwischen sieht es an diesen Stellen bei Licht immer roth aus. Es hat 2,76 specif. Gewicht und ungefähr die Härte von Gyps. Dünne Blätter sind biegsam. Es fühlt sich fettig an und gibt ein weisses Pulver. Die Blätter sind durchsichtig, kleinere Prismen durchscheinend. Vor dem Löthrohr blättert es sich etwas ab und gibt Wasser von einem brenzlichen Geruch, ohne auch nur an den Kanten zu schmelzen. Es löst sich schwierig in Borax mit grüner Farbe, derselbe kann stark gesättigt trübe geflattert werden, wodurch er graublau emailähnlich wird. Von Phosphorsalz wird es mit Zurücklassung eines Kieselskeletts aufgelöst. Das Glas ist braun, so lange es heiss ist, wird aber beim Erkalten schön grün.

*) Acta Soc. Scientiarum Fennic. I, 483.

Mit wenig Soda schmilzt es nicht, gibt aber mit mehr eine Schlacke. Auf dem Platinlöffel breitet sich mit der Soda eine leichter schmelzbare Verbindung aus, die nach dem Erkalten gelb ist. Das Ungeschmolzene wird grün. Lithionfluss zeigt keine Spur von diesem Alkali. Kobalt gibt hellenweises Blau mit einem Stich in's Grüne. Es ist von Hartwall analysirt worden und besteht aus:

		Sauerstoffgehalt		
Kieselsäure	37,0	Sauerstoffgehalt	=	19,20
Thonerde .	14,2	6,6	—	6,90
Chromoxyd	1,0	0,3		
Talkerde .	31,5	12,19	—	12,96,
Kalkerde .	1,5	0,32		
Eisenoxydul	1,5	0,45		
Wasser . .	13,0	—	—	11,60;

$= 2MS + \left.\begin{matrix}A\\ Cr\end{matrix}\right\} S + Aq$. Das Mineral ist dem von G. Rose beschriebenen Hydrargilit von Achmatowsk sehr ähnlich, aber vor dem Löthrohr verhält es sich verschieden von diesem. Seine Zusammensetzung stimmt dagegen mit v. Kobell's Pyrosklerit (Jahresb. 1836, S. 208) überein, wiewohl dieser in mehreren äusseren Verhältnissen davon abweicht.

Leuchtenbergit.

Komonen *) hat ein anderes sibirisches Mineral analysirt und dasselbe *Leuchtenbergit* genannt. Im Ansehen und in der Krystallform ist es dem Xanthophyllit (Jahresber. 1842, S. 175) ähnlich, aber es ist weniger hart. Specif. Gewicht = 2,71. Seine Zusammensetzung ist fast gleich mit der des vorhergehenden ausgefallen, nämlich =

*) Verhandl. d. K. Russ. Min. Gesellschaft a. d. J. 1842. p. 64.

Kieselsäure	34,23
Thonerde	16,31
Eisenoxyd	3,33
Talkerde	35,36
Kalkerde	1,75
Wasser	8,68.

Komonen hat daraus eine Formel entwickelt, welche sich auf keine der gewöhnlichen Regeln für mineralogische Formeln zu gründen scheint. Annähernd gibt es $4MS + A^2S + Aq$.

Villarsit. B. D. Lom*) hat ein Mineral von Traverselle in Piemont entdeckt, wo es in eisenerzführenden Gängen vorkommt. Dasselbe ist von Dufrénoy beschrieben und analysirt worden. Es bildet in den Gängen kleine, irreguläre krystallinische Adern, und ist da, wo es in Drusenhöhlen vorkommt, regelmässig krystallisirt. Seine primitive Form ist ein gerades, rhombisches Prisma, mit einem stumpfen Winkel von 119°59′. Seine gewöhnliche Form ist ein Rhombenoctaëder mit abgestumpfter Spitze. Die Farbe ist gelbgrün und der Bruch körnig. Specif. Gewicht = 2,975. Dufrénoy nennt es *Villarsit*, zu Ehren des Mineralogen Villars. Es besteht aus:

		Sauerstoffgehalt			
Kieselsäure	39,61	Sauerstoffgehalt	=	20,57	4
Talkerde .	47,37	18,37			
Eisenoxydul	3,59	0,69			
Manganoxydul	2,42	0,53	—	19,80	4
Kalk . .	0,53	0,14			
Kali . . .	0,46	0,07			
Wasser .	5,80	—	—	5,14	1

$= 4MS + Aq$, worin ein kleiner Theil von M durch f, mn, C und K ersetzt ist. Man würde es einen Peridot mit Krystallwasser nennen können.

*) Compt. Rend. 1842, 1 Sem. p. 697 und Ann. des Mines 4 S. I, 387.

A. Erdmann*) hat ein neues Mineral aus dem Stift Bergen beschrieben und dasselbe *Monradit* genannt, nach dem verstorbenen Apotheker Monrad, welcher mir dieses Mineral mitgetheilt hatte. Es ist gelb, von einer blassen etwas ins Röthliche sich ziehenden Farbe, derb und mit Glimmerblättern durchsetzt, aber es hat eine bestimmte, krystallinische Textur mit einem deutlichen und einem weniger deutlichen Durchgange, die sich ungefähr mit 130° gegen einander neigen. Es besitzt einen starken Glasglanz und die Oberfläche ist hier und da gestreift. Der Querbruch ist höchst feinkörnig, fast dicht, glanzlos. Die Bruchstücke sind ohne bestimmte Form. Specif. Gewicht = 3,2673. Die Härte ist gleich oder etwas grösser wie die des Feldspaths. Es schmilzt nicht vor dem Löthrohre, gibt aber Wasser ab und wird etwas dunkler. Es löst sich in Borax zu einem eisenfarbigen Glas, welches durch grossen Zusatz beim Erkalten trübe wird. Phosphorsalz löst es mit Zurücklassung eines Kieselskeletts. Mit wenig Soda schmilzt es zu einer trüben grünlichen Perle, mit mehr bildet es eine unschmelzbare Schlacke. Es besteht aus:

Monradit.

		Sauerstoffgehalt			
Kieselsäure	56,17		=	29,179	8
Talkerde	31,63	12,204	—	14,153	4
Eisenoxydul	8,56	1,949			
Wasser .	4,04	—	—	3, 59	1

$= 4 \left.\begin{matrix} M \\ f \end{matrix}\right\} S^2 + Aq$. Wir haben jetzt also nicht weniger, als 4 natürliche Verbindungen von dem Bisilicat der Talkerde, nämlich:

---

*) Kongl. Vet. Akad. Handl. 1842, p. 103.

Pikrosmin $2MS^2 + Aq.$*)
Monradit $4MS^2 + Aq.$
Pikrophyll $3MS^2 + 2Aq.$**)
Aphrodit $4MS^2 + 3Aq.$***)

Hier kann noch der Antigorit †) hinzugefügt wer-den, welcher $2M^2S^5 + Aq$ ist.

Vanadinsaurer Kalk.

Ficinus ††) fand an einer im Handel vo-kommenden Pechblende, deren Fundort nic angegeben war, dunkelgrüne, serpentinähnlic Sahlbänder, die mit Trümmern von einem zi-gelrothen, blättrigen, stark glänzenden Min-ral durchzogen waren. Dieses Mineral löst sic ohne Farbe und ohne Rückstand in Salpetersäur Kohlensaures Natron fällt daraus kohlensaur Kalk, und beim Auflösen von Salmiak in der rückständigen Mutterlauge schlägt sich ein weiss Mehl von vanadinsaurem Ammoniak nieder. Vo der Einmengung dieses Minerals kann also d Vanadingehalt der Pechblende herrühren (Jahre ber. 1843, S. 202).

Ixolyt.

Haidinger †††) hat ein neues Erdharz vo Oberhart bei Gloggnitz in Nieder-Oesterreich b schrieben, welches er, wegen der Eigenschaft i einer gewissen Temperatur zähe wie Vogelleim z werden, *Ixolyt* genannt hat, von Ἰξός, Vogelleim, u λύω, ich löse auf. Es ist hyacinthroth, amorp füllt Risse in bituminösem Holz und grössere Ma sen davon haben im Innern leere Blasenhöhle

*) Jahresbericht 1828, S. 179.
**) Das. 1841, S. 217.
***) Das. 1842. S. 170.
†) Das. 1842, S. 175.
††) Journ. f. pract. Chem. XXVI. 35,
††) Pogg. Ann. LVI, 345.

Es liegt häufig, aber bestimmt geschieden, neben einem anderen Erdharze, dem Hartit (Jahresber. 1843, S. 244). Es besitzt einen muschligen Bruch, der an dünneren Stellen in einen erdigen übergeht, und Fettglanz. Sein Pulver ist gelb oder gelbbraun. Es kann zwischen den Fingern zu einem Mehl zerdrückt werden, welches einen aromatischen Geruch besitzt. Es ist weich wie Talkerde und hat 1,008 specif. Gewicht. Es erweicht bei + 76° und ist bei + 100° klebend, so dass es sich in Fäden ausziehen lässt. Es löst sich in Aether, die Lösung lässt bei der Verdunstung einen Rückstand, der benzoëähnlich riecht.

Branchit.

Savi *) hat ein anderes Erdharz beschrieben, das in einem Braunkohlenlager bei Monte Vaso in Toscana, wo es mit Calcedon und Schwefelkies Spalten-Ausfüllungen im Lignit bildet. Er hat es *Branchit* genannt, Branchi zu Ehren, der dasselbe analysirte. Es ist farblos, durchsichtig, auf dem Bruch uneben, geruchlos und geschmacklos, fettig anzufühlen, schmilzt bei + 75° und wird gelb, erstarrt nicht krystallinisch, und verbrennt in höherer Temperatur ohne Rückstand. Wird durch Reiben elektrisch. Specif. Gewicht = 1,00. Es löst sich in Alkohol und schiesst daraus in feinen Blättern an. Ein Krystall davon war ein rhomboëdrisches Prisma. Vom Scheererit unterscheidet es sich dadurch, dass dieser bei + 45° schmilzt und krystallinisch erstarrt.

Bekannt gewesene Mineralien.
a) *Nicht oxydirte.*
Diamant.

Wöhler **) hat auf Veranlassung von Petz-

---

*) N. Jahrb. für Mineral., Geogn., Geol., und Petrefactenkunde von Leonhard und Broun. 1842, S. 459.

**) Ann. d. Ch. und Pharm. XLI, 346.

holdt's Angabe (Jahresbericht 1843, S. 198)
Stück sowohl geschliffene als rohe Diamanten
ter dem zusammengesetzten Mikroscop untersu
Sie enthielten fast alle fremde Einmengun
aber in keinem derselben konnten ähnliche
berreste von vegetabilischer Organisation entd
werden, wie sie Petzholdt angegeben hat. E
nige von diesen Krystallen hatten eine bräunlic
andere eine smaragdgrüne Farbe. Die Farbe
nicht gleichmässig in der Masse verbreitet, so
dern sie bildete entweder einzelne Punkte o
Wolken, gleich wie in einer ungleichförmig v
theilten Lösung. Wöhler glaubt jedoch, d
diese Farbe vegetabilischer Natur sei, weil e
solcher grüner Diamant, wenn man ihn glü
braun, und dadurch anderen braunen Diamant
ganz ähnlich wird. Unter dem Mikroscop zeig
sich das Braune hier und da ganz schwarz. In d
ursprünglich braunen Diamanten veränderte si
die Farbe nicht durch Glühen. Fehler in ge
schliffenen Diamanten bestehen häufig in koh
schwarzen, ganz undurchsichtigen Theilen, wel
che, wenn sie beim Schleifen blos gelegt werd
herausfallen und eine kleine Grube zurücklass
so dass man wohl sollte vermuthen können, da
diese schwarzen Körper durch Glühen des Di
mants entstanden seien.

Petzholdt *) hat sehr vergrösserte Abbildu
gen von den, einem vegetabilischen Gewebe ähnel
den fremden Körpern in Diamanten mitgetheilt.

Gold und Platin.

Ueber das Vorkommen des Goldes in Brasi-

*) Journ. f. pract. Chem. XXV, 486.

lien hat Pessis *) Angaben mitgetheilt, und über das Vorkommen des Goldes und Platins in Sibirien und die sie begleitenden Metalle hat G. Rose **) ausführliche und sehr interessante Nachrichten gegeben; aber ich muss in dieser Beziehung auf die Originale verweisen.

Vom Gold hat man am 7. Nov. 1842 bei Miask im Ural ***) eine zusammenhängende Stuffe gefunden, die $84\frac{73}{100}$ schwed. Pfund wog. Sie ist die grösste, welche bis jetzt gefunden worden ist.

In den südlichen Theilen von Borneo, auf der westlichen Seite des Ratoos-Gebirge hat man angefangen, ausser Gold und Diamanten, auch eine Menge von Platin zu finden †).

L. Svanberg hat das relative Verhältniss zwischen Eisen und Platin in den bis jetzt analysirten Platinerzen berechnet, und glaubt zu erkennen, dass sie Verbindungen in bestimmten Proportionen seien. Einige Schwierigkeit kann immer dadurch entstehen, dass Körner von ungleicher Zusammensetzung mit einander gemengt sein können; aber die Resultate der Analysen nähern sich den berechneten so sehr, dass er dadurch das Verhältniss als bestätigt ansieht. Diesemnach würde das Platinerz von

Barbacoas enthalten . . . . . . $= FePt^4$.
Goroblagodat, Choco und Pinto $= FePt^3$.
Nischne Tagilsk . . . . $= FePt^2$.

---

*) Comptes Rend. 1842, 1 Sem. p. 479.

**) Mineral. Geogn. Reise nach dem Ural, dem Altai und dem kaspischen Meere, von G. Rose, II, 580—602.

***) L'Institut. Nr. 472, p. 12.

†) Pogg. Ann. LV, 526.

Schwefelnickel.

Miller *) hat mit vieler Genauigkeit das specif. Gewicht des Schwefelnickels oder des sogenannten Haarkieses ausgemittelt, und dasselbe im Mittel von drei Wägungen = 5,278 gefunden. Breithaupt hatte es zu 5,00 angegeben.

Nickelglanz.

Hörnes **) hat einen Nickelglanz von einem neuen Fundorte: Schladmig in Steiermark untersucht. Er ist krystallisirt; die Krystalle sind entweder Hexaëder oder Combinationen von Hexaëdern mit Octaëdern und mit Pentagonaldodecaëdern. Er ist silberweiss, metallglänzend, läuft etwas an und wird dunkler an der Luft, gibt einen schwarzgrauen Strich, ist spröde, hart zwischen 5,5 und 6. Specif. Gewicht zwischen 6,5 und 6,8702. Die Krystallstücken hatten 6,72 ... 6,739. Nach einer Analyse von Löwe ist er zusammengesetzt aus

Nickel . .	38,42
Eisen . . .	2,09
Arsenik . .	42,52
Schwefel .	14,22
Muttergestein	1,87,

und einer Spur Kobalt. Hörnes glaubt, dass dies mit der Formel für den Nickelglanz verglichen werden könne; aber dieser ist $=Ni^2S+$... und enthält ausserdem 5 Proc. Eisen und Nickel zu viel und ungefähr 5 Proc. Schwefel zu wenig. Das analytische Resultat gestattet keine wahrscheinliche Berechnung, wenn man nicht gar zu grosse Fehler voraussetzen will. Inzwischen verdient die chemische Zusammensetzung dieses so gut krystallisirten Minerals bestimmter erforscht zu werden.

*) Phil. Mag. XX, 378.

**) Poggend. Ann. LV, 503.

Wasserkies.

Glocker *) hat den sogenannten Wasserkies von vielen verschiedenen Fundorten studirt, und zieht aus seinen Forschungen das Resultat, dass diese Verbindung chemisch gebundenes Wasser enthalte. Er hat ihn niemals krystallisirt gefunden. Auch diese Frage scheint einer eigentlich chemischen Untersuchung zu bedürfen. Eine chemische Verbindung von FeS^2 mit Wasser ist nicht wahrscheinlich.

Greenockit.

Brewster **) hat gefunden, dass der Greenockit, natürliches Ćd (Jahresb. 1842 S. 165), das grösste bekannte Lichtbrechungsvermögen besitzt, so dass er darin den Diamant und das chromsaure Bleioxyd übertrifft. Seine doppelte Refraction ist äusserst gering. Der Refractionsindex ist = 2,5317.

Tellurerze.

Petz ***) hat die Tellurerze von Nagyag untersucht.

Das *Tellursilber* kommt in zwei Varietäten vor, von denen keine deutlich krystallisirt ist.

	1ste Var. Specif. Gw. = 8,45.	2te Var. Specif. Gw. = 8,83.
Tellur	37,76	34,98
Silber	61,55	46,76
Gold	0,69	18,26

Das *Schrifterz* von Offenbanya bildet dünne, platte Nadeln, dem Anschein nach mit Winkeln von 60° und 120°. Specif. Gewicht = 8,28. Es wurden zwei Varietäten analysirt:

*) Poggend. Ann. LV, 489.
**) Edinb. Phil. Journ. XXX, 196.
***) Poggend. Ann. LVII, 467.

Tellur	59,97	58,81
Gold	26,97	26,47
Silber	11,47	11,31
Blei	0,25	2,75
Antimon	0,58	0,66
Kupfer	0,76	——

Dieses Mineral ist ein Gemenge von $AgTe$ u $AuTe^6$.

Weisstellur. Das *Weisstellur* von Nagyag bildet Pris mit Winkeln der vorhergehenden. Es gibt da 5 Varietäten, verschieden durch die Farbenü durch zinnweiss und silberweiss bis messinggel Die Analysen von diesen Varietäten gaben:

	α) Sp.Gw. = 8,27.	β) Sp.Gw. = 7,99.	γ) Sp.Gw. = 8,33,	δ) gelb.	ε) g
Tellur	55,39	48,40	57,52	44,54	49,
Gold	24,89	25,14	27,10	25,31	29,
Silber	14,68	10,69	7,47	10,40	2,7
Blei	2,54	2.85	8,16	11,21	13,8
Antimon	2,50	8,42	5,75	8,54	3,8

Dieses Mineral wird also von Gemengen v Telluraten und Stibiaten des Goldes, Silbers u Bley's in variirenden Verhältnissen ausgemacht.

Gediegen Tellur. Davon wurden zwei Prob untersucht. Die eine derselben enthielt eine Sp von Gold, Eisen und Schwefel. Die andere e hielt 2,785 Proc. Gold, mit einer Spur von Ei und Schwefel.

Blätter-Tellur hat 7,22 specif. Gewicht u ist ebenfalls ein gemengtes Mineral, enthalte die vorhergehenden Körper, aber häufig ganz oh Silber.

Tellurige Säure wurde in Drusenhöhlen in de gediegenes Tellur führenden Quarz gefunden, u bildete kleine Kugeln von weissgelber ins Grau fallender Farbe und feinfasriger Textur. Sie ist vorher nicht bemerkt worden.

Quecksilberhaltiges Fahlerz.

Scheidthauer*) hat unter H. Rose's Leitung ein quecksilberhaltiges Fahlerz von Kotterbach, in der Nachbarschaft von Iglo in Ungarn, untersucht. Es war derb und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Antimon . .	18,48	nimmt auf Schwefel = 6,915
Arsenik . . .	3,98	2,555
Eisen . . .	4,90	2,906
Zink	1,01	0,503
Kupfer . .	35,90	9,126
Quecksilber	7,52	1,180
		23,185
Schwefel	23,34	
Silber und Blei	Spur	
Sand u. Quarzkörner	2,73	
	97,86	

Die relativen Verhältnisse zwischen dem Schwefel in den Sulfiden und dem Schwefel in den Basen gestatten keine Zusammenpaarung der Bestandtheile, die eine einzige Verbindung ausweisen würde, sondern das derbe Mineral ist wahrscheinlich gemengt aus 2 oder mehreren Schwefeldoppelsalzen.

b. *Oxydirte Silicate.* Magnesit.

Dufrénoy**) hat ein Talkerdesilicat von Chevrières bei Champigny (Seine und Oise) untersucht, welches dem Thon so ähnlich ist, dass die Einwohner vergebliche Versuche anstellten, Tiegel daraus zu verfertigen. Er bildet ein Lager von 0m,38 Mächtigkeit, ist grauweiss, spröde, haftet an der Zunge und färbt ab wie Kreide. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

*) Poggend. Ann. LVII, 161.

**) Ann. des Mines, 4 Sec. I, 393.

Kieselsäure	54,16	Sauerstoffgehalt	= 28,19	3
Talkerde	23,66		9,19	1
Wasser	16,91		17,77	2
Sand	1,33			

$MS^3 + Aq$. Es kann daher vollkommen als pulverförmiger Meerschaum betrachtet werden.

Sillimanit. Connel*) hat den Sillimanit (Jahresb. 18.. S. 218) einer neuen Analyse unterworfen und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	36,75
Thonerde	58,95
Eisenoxyd	0,99
	96,68.

Er enthielt keine Spur von Zirkonerde.

Disthen. Rosales**) hat unter Rose's Leitung Disthen vom St. Gotthard analysirt. Er wurde durch Weissglühen mit kohlensaurer Baryterde aufgeschlossen, wodurch er sich vollkommen zersetzte. Er besteht aus:

Kieselsäure	36,67	Sauerstoffgehalt	= 19,05	2
Thonerde	63,11		29,47 }	3
Eisenoxyd	1,19		0,36 }	
	100,97			

Er ist also $= A^3 S^2$. Ein Blick auf das Vorhergehende zeigt, dass er dieselbe Zusammensetzung hat, und dass er ist, wofür man ihn vom Anfang an hielt, d. h. ein Disthen. — Arfvedson***) fand bei seiner Analyse die Formel für den Disthen $= A^2 S$; aber seine Analysen stimmen mit dem vorhergehenden Resultat gut überein.

*) Ed. Phil. Journ. XXXI, 232.

**) Poggend. Ann. LVII, 160.

***) K. Vet. Akad. Handl. p. 147.

ein. Er erhielt nämlich aus dem Disthen vom St. Gotthard

Kieselsäure	36,9	Sauerstoffgehalt	= 20,188	2
Thonerde	64,7		30,215	3,

also ganz dieselben relativen Zahlen. Aber die Kieselsäure war damals noch nicht analysirt worden und man nahm vermuthungsweise darin 3 Atome Sauerstoff weniger an, als sie enthält, wodurch seine Berechnung fehlerhaft wurde.

Diese Zusammensetzungsformel fällt im Uebrigen auch mit der für den Andalusit zusammen.

L. Svanberg hat den Andalusit von Fahlun analysirt und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	37,65	Sauerstoffgehalt	= 19,560
Thonerde	59,87	22,966 }	= 28,540
Eisenoxyd	1,87	0,574 }	
Kalkerde	0,58		= 0,163
Talkerde	0,38		0,148,

was also auch mit A^3S^2 übereinstimmt.

Marcelin.

Damour *) hat ein krystallisirtes, manganhaltiges Mineral von St. Marcel in Piemont analysirt. Dasselbe war lange bekannt aber noch nicht benannt worden, weshalb er es *Marceline* nennt. Es ist früher von mir und von Berthier analysirt worden. Aus den variirenden Resultaten, welche er erhielt, und welche auch nicht mit den früher gemachten Analysen übereinstimmen, zieht er den Schluss, dass dieses Mineral ein Manganoxydulsilicat bestehe, gemengt mit Manganoxyd ($\ddot{M}n$) und mit Eisenoxyd, und diese Vermuthung ist sehr wahrscheinlich.

*) Ann. des Mines, 4me Ser. I, 400.

Collyrit. Anthon *) hat einen Collyrit analysirt, welcher im Alaunschiefer liegt, und welcher ein wasserhaltiges Thonerdesilicat ist von weisser Farbe. Er zerfällt in Wasser mit knisterndem Geräusch. Specif. Gew. = 1,383. Trocken hat er so vielen Zusammenhang, dass er mit muschligem, fein erdigem Bruch zerbricht. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	24,2
Thonerde	34,5
Wasser	44,3
	100,0

$= AlS^6 + 9\,Aq$. Von diesem Wasser gehen Atome bei gelindem Glühen weg, aber die übrigen 3 erst in stärkerer Hitze. Dies dürfte jedoch mehr die Folge einer nicht hinreichend lange fortgesetzten, niedrigeren Hitze gewesen sein.

Steatit. Hochstetter **) hat den Steatit von Snarum in Norwegen analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	32,03	Sauerstoffgehalt =	16,6
Talkerde	37,52		14,5
Thonerde	12,52		5,85
Eisenoxyd	4,48		1,37
Wasser	16,19		14,3
	102,74		

2,74 Procent Ueberschuss machen hier alle Rechnung unsicher. Hochstetter gibt die Formel $= AS^2 MAq$. Es ist den Principien der Wissenschaft zuwider, die schwächere Base mit der stärksten Säure verbunden anzunehmen, und es wäre

*) Buchn. Rep. XXV, 330.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 377.

[...]r Grund vorhanden gewesen, ihn als MS^2 + [...]A + $2Aq$. zu betrachten. Aber wenn das Ei[...]noxyd darin als Oxydul vorhanden gewesen ist, [...] der Ueberschuss in der Analyse auszuwei[...] scheint, so verändert sich das Verhältniss we[...]ntlich.

Auf dem Steatit wurde als Ueberzug ein weis[...]es blättriges Mineral gefunden, welches das An[...]sehen von blättrigem Talk hatte, und in welchem [...]eine Kieselerde enthalten war. Es bestand aus: — Hydrotalkit.

Talkerde	36,30	Sauerstoffgehalt =	14,15	2
Thonerde	12,00	}	7,27	1
Eisenoxyd	6,90			
Kohlensäure	10,54		7,62	1
Wasser	32,66		28,31	4
Muttergestein	1,20			
	99,66.			

Hochstetter gibt die Formel = $3Mg^2\ddot{C}$ + $Mg^3\ddot{A}l$ + $24\dot{H}$. Es ist wohl wenig wahrschein[...]lich, dass dies eine einzige Verbindung gewesen ist.

Pleonast. Abich *) hat eine Analyse des Pleonast's von demselben Fundort mitgetheilt. Er besteht aus:

Thonerde	62,84	Sauerstoffgehalt =	29,36	} 31,24
Eisenoxyd	6,15		1,86	
Eisenoxydul	3,87		0,88	} 10,50
Talkerde	24,87		9,62	
Kieselsäure	1,83			

= $\left.\begin{matrix}M\\F\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}A^3\\F^3\end{matrix}\right.$, und das Verhältniss zwischen Eisen[...]oxyd und Eisenoxydul ist dasselbe, wie in dem [...]en S. 197 erwähnten schwefelsauren Salze.

Chrysoberyll. v. Awdejew **) hat den Chrysoberyll so wohl

*) K. Vet. Akad. Handl. 1842. p. 6.

**) Poggend. Ann. LVI, 118.

aus Brasilien als auch aus Sibirien analysirt. Die Resultate dieser Analysen sind:

	Brasilien.			Sibirien.		
Beryllerde	18,06	Sauerst. =	11,35.	18,02	Sauerst. =	11,400
Thonerde	78,71		36,47	78,71		36,860
Eisenoxydul	3,47		1,01.	3,12		0,71[illegible]
Chromoxyd				0,36		0,16[illegible]
Kupferoxyd u. Bleioxyd				0,29		
	100,24			100,71.		

dies gibt $\dot{G}\ddot{A}l^3$ oder GA^3

Euklas. Der Euklas ist nach Shepard *) in N. Amerika bei Turnbull in einem Topas und Flussspath führenden Gange gefunden worden. Er kommt in dünnen, weissgelben, durchsichtigen Tafeln vor, in Drusenhöhlen mit silberweissem Glimmer oder eingebettet in einen dunklen, purpurfarbigen Flussspath.

Xanthophyllit. Meitzendorff *) hat unter H. Rose's Leitung den Xanthophyllit (Jahresb. 1842, S. 1[illegible]) analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

			Sauerstoffgehalt =
Kieselsäure	16,30		8,47
Thonerde	43,95		20,53
Kalkerde	13,26	3,72	11,92
Talkerde	19,31	7,47	
Eisenoxydul	2,53	0,58	
Natron	0,61	0,15	
Glühverlust ($\dot{H}$)	4,33		3,84
	100,37		

Bezeichnen wir die einatomigen Basen mit R, so gibt die Analyse annähernd die Formel $= R^3S^2 + 6RA^3 + 3Aq$.

---

*) Sillim. Americ. Journ. XLIV, 366.

**) Poggend. Ann. XLVII, 165.

Albit von Miask und Amazonenstein vom Ural.

Abich *) hat eine vergleichende Analyse des Albits von Miask und des Amazonensteins vom Ural mit folgendem Resultat analysirt:

	Albit.	Amazonenstein.
Kieselsäure	68,45	65,32
Thonerde	18,74	17,89
Eisenoxyd	0,27	0,30
Manganoxyd	Spur	0,19
Kalkerde	0,50	0,10
Talkerde	0,18	0,09
Kali	0,65	13,05
Natron	11,24	2,81,

woraus man erkennt, dass sie sich nur durch das Alkali unterscheiden. Der Amazonenstein enthält ausserdem eine Spur von Kupferoxyd.

Feldspath.

L. Svanberg hat darauf aufmerksam gemacht, dass das Mineral, welches im Granit für Feldspath gehalten zu werden pflegt, dieses häufig nicht ist, und er hat dabei die Vermuthung ausgesprochen, dass die Kenntniss der ungleichen Zusammensetzung dieses Minerals für die Beurtheilung der verschiedenen Urgebirgs-Formationen von Wichtigkeit werden kann. So hat er gefunden, dass dieses Mineral von Berg in W. Vingåkers Kirchspiel in Södermanland aus $2rS^4 + 3AS^4$ besteht, worin $r = 6{,}1\,K$, $5{,}8\,N$ und $3{,}5\,C$ ist.

Von Magsjö und Tanrå ist es $= rS^3 + 2AS^3$; aber in dem ersten ist $r = 9{,}8\,K$ und $3{,}3\,N$, und in dem letzten $= 10{,}9\,K$ und $3{,}6\,N$.

Zu Bredsjö und Tomtebo wird es zwar von $rS^3 + 3AS^3$ ausgemacht, aber darin enthält r zwischen 2 und 3 Procent Natron.

Von Oelsjö und Wedevåg besteht es aus rS^3

*) Privatim mitgetheilt.

$+ 3AS^2$, in dem ersten ist $r = 0,9 K$, $3,7 N$ u
$3,3 C$, und in dem letzten $= 7,5 K$, $3,1 N$ und 3,
Der Rapakivi von Abborrforss in Finland
$2 rS^3 + 5 AS^2$, $r = 10,2 K$, $3,0 N$ und $4,2 C$.
Hierdurch hat Svanberg ein ganz neues F
der geologisch-mineralogischen Forschung geöff
welches sowohl für die Geologie als auch für
eigentliche Mineralogie von unberechenbarer Wi
tigkeit werden kann. Diese Resultate, gleichw
die, welche ich im Vorhergehenden mittheil
wurden bei der Versammlung der skandinavisch
Naturforscher zu Stockholm im verwichenen So
mer vorgetragen. Sie gehören zu einer grösser
analytisch-chemischen Arbeit, die einen Theil
geologischen Untersuchungen über Schwedens U
gebirgsfeld ausmachen wird, welche auf Kost
der Bruks-Societät unternommen werden.

Anorthit. Forchhammer hat den Anorthit in gross
und wohl ausgebildeten Krystallen in einer T
masse gefunden, die zu Selfjall bei Lamba, u
ter Kaldadal auf Husafjell auf Island vorkomm
So wohl die Zusammensetzung als auch die Kr
stallform stimmten völlig mit dem Anorthit v
Vesuv überein, welcher hier als eine Seltenh
gefunden wird.

Faujasit. Damour*) hat unter dem Namen *Fauja*
einen Zeolith beschrieben, der in Drusenhöhl
eines Mandelsteins vom Kaiserstuhl vorkommt. E
ist in Quadratoctaëdern angeschossen, deren Hö
sich zur Seite der Base verhält $= 4:3$. Er i
farblos, durchsichtig, von starkem Glanz, fast Di
mantglanz. Specif. Gew. $= 1,923$. Ist spröd

*) Ann. des Mines, 4me Ser. I, 395.

mit glasigem, unebenen Bruch. Ritzt kaum Glas. Gibt beim Erhitzen viel Wasser, verliert aber nicht seine Durchsichtigkeit. Schmilzt vor dem Löthrohre zu einem weissen, blasigen Email. Gibt mit einer kleinen Quantität Soda ein klares Glas. Wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	49,36	Sauerstoffgehalt	=	25,64	10
Thonerde	16,77		—	7,83	3
Kalk . .	5,00	1,40	—	2,51	1
Natron .	4,34	1,11			
Wasser .	22,49		—	19,97	8;

$= \left.\begin{matrix} C \\ N \end{matrix}\right\} S^4 + 3AS^2 + 8Aq.$

L. Svanberg hat einen Labrador analysirt, welcher bei Russgården im St. Tuna Kirchspiel in Dalarna in einer Hornblende-Gebirgsart vorkommt, in welcher er Körner von der Grösse einer Erbse bis zu einer Haselnuss bildet. Er besteht aus: Labrador.

Kieselsäure .	52,148	Sauerstoffgehalt	=	23,096	6
Thonerde .	26,820	12,530		12,924	3
Eisenoxyd .	6,285	0,394			
Kalkerde .	9,145	2,569		14,443	1
Talkerde .	1,020	0,384			
Kali . . .	1,788	0,303			
Natron . .	4,639	1,187			
Glühverlust	1,754				

Es gibt, wenn r die alkalischen Basen bedeutet, die Formel $= rS^3 + 3AS$.

Hochstetter*) hat einen Pyroxén von Pico, einer der azorischen Inseln, analysirt. Er bildete schöne hemitropische Krystalle von 3,174 specif. Gewicht, was jedoch bei verschiedenen Individuen variirte. Er bestand aus: Pyroxén.

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 375.

Kieselsäure	50,40
Eisenoxydul	22,00
Kalkerde .	21,10
Talkerde .	2,40
Thonerde .	2,99
Glühverlust	0,30.

Er gehört also, gleichwie der Hedenbergit, zu denen, worin die Talkerde fast ganz durch Eisenoxydul ersetzt ist.

Asbest. Heintze*) hat unter H. Rose's Leitung ein asbestartiges Mineral analysirt, welches in grob-körnigen Stücken von 4 bis 5 Zoll Durchmesser vorkommt, die excentrisch fasrig sind und eine grünlich weisse Farbe besitzen. Sie kommen in Serpentin bei den Tchussowajas-Quellen im Ural vor. Die Analyse gab:

Kieselsäure	59,23	Sauerstoffgehalt =	30,77
Talkerde .	31,02	—	12,01
Eisenoxydul	8,27	—	1,88.
Thonerde .	0,19		
Glühverlust	1,31.		

Heintze gibt dafür die Formel $fS^3 + 6MS^2$, unrichtig sowohl darin, dass die schwächere Base als höher durch die Säure gesättigt angesehen wird, als die stärkere, als auch darin, dass sie nicht durch die Zahlen gerechtfertigt wird. Dagegen passt die Formel $MS^3 + 2\frac{M}{f}S^2$ recht gut, wenn eine solche Verbindung existirt; aber wahrscheinlich ist das Mineral ein Gemenge von einem Bisilicat mit dem Serpentin, in welchem es vorkommt.

*) Poggend. Ann. LVII, 168.

L. Svanberg hat bei Brunkult in Tunaberg Kirchspiel in Södermanland ein Mineral gefunden, welches alle Charaktere des von Nordenskiöld entdeckten Pyrargillits besitzt. Bei einer Analyse desselben, welche jedoch nicht mit der Genauigkeit ausgeführt wurde, dass die Zahlenresultate angeführt zu werden verdienen, zeigte es sich auch in der Zusammensetzung damit übereinstimmend, aber mit dem Unterschied, dass es nur 11 Proc. Wasser enthielt, während der Pyrargillit 15½ Proc. enthält.

Pyrargillit.

Rosales *) hat unter H. Rose's Leitung einen Lithionglimmer von Juschakowa, bei Mursinsk im Ural, analysirt. Derselbe ist von G. Rose in seiner Reise nach dem Ural etc. I, 457 beschrieben worden, und wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Glimmerarten.

Kieselsäure	48,92
Thonerde .	20,80
Manganoxyd	4,30
Kalkerde .	0,11
Kali . . .	10,96
Lithion . .	2,77
Natron . .	2,23
Fluor . .	10,44
Chlor . .	1,31
	101,84

In dieser Analyse ist der grössere Gehalt an Fluor sehr merkwürdig, Derselbe reicht hin, alle die alkalischen Basen zu sättigen, deren Sauerstoff also die analytischen Zahlen mit einem Ueberschuss belastet, welcher den wirklichen Verlust versteckt. Dagegen reicht die Kieselsäure ge-

*) Poggend. Ann. LVII, 157.

rade hin, um mit der Thonerde und dem Manganoxyd ein Bisilicat zu bilden, so dass, wenn R die zusammengesetzten Radicale der Alkalien bedeutet, und $\ddot{R}$ Aluminium und Mangan, die Formel = $RFl + \ddot{R}\dddot{S}i^2$ wird.

Meitzendorff*) hat unter Leitung desselben Chemikers eine Glimmerart von Jefferson County, New-York, in den vereinigten Staaten, analysirt. Er ist dem einaxigen Glimmer ähnlich, hat aber zwei Axen, und bildet sechsseitige, braune Tafeln, deren einzelne Blätter wasserklar sind. Er schmilzt leicht vor dem Löthrohre zu einem weissen Email und ertheilt der Flamme einen röthlichen Schein.

Die Mittelzahlen der Analysen sind:

Kieselsäure	41,30
Thonerde .	15,35
Eisenoxyd .	1,77
Talkerde .	28,79
Kali . . .	9,70
Natron . .	0,65
Fluor . .	3,30
Glühverlust	0,28
	101,14.

Daraus wird mit vieler Wahrscheinlichkeit die Formel = $KFl + 9\mathit{MS} + 6\mathit{AS}$ berechnet.

Schafhäutl**) hat einen chromhaltigen Glimmer von Schwarzenstein in Tyrol analysirt und ihm den Namen *Fuchsit* gegeben. Ich bemerke dabei, dass es die Mineralogie mit neuen Namen überhäufen würde, wenn man einer jeden ungleich zusammengesetzten Glimmerart einen besonderen

---

*) Poggend. Ann. LVII, 159.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIV, 40.

[N]amen geben wollte. Das specif. Gewicht des [G]limmers war = 2,86, und seine Analyse gab:

Kieselsäure	47,950
Thonerde	34,450
Eisenoxyd	1,800
Chromoxyd	3,950
Talkerde .	0,715
Kali . .	10,750
Natron .	0,370
Calcium .	0,420
Fluor . .	0,355
	100,470.

Die Arbeit ist nicht ohne Anspruch ausge[f]ührt, und die Lehrbücher bekommen darin ihre [H]iebe wegen ihrer schlechten Methoden, was [j]edoch beweist, dass der Verfasser noch nicht [h]inreichende Uebung in dieser Art von Untersu[c]hungen erlangt hat.

Eine von seinen Bemerkungen dürfte jedoch Aufmerksamkeit verdienen, dass man nämlich zur Abscheidung der Thonerde von Chromoxyd mit Kali die Kaliflüssigkeit so weit abdunsten müsse, dass sie beim Erkalten fast erstarrt, um das Chromoxyd von Thonerde und wiederum diese von je[n]em frei zu erhalten, was sich jedoch nicht so [v]ollständig ausführen lässt, dass nicht die Thon[er]de eine schwache Farbe davon hätte. Die beste [Sc]heidungsmethode dürfte inzwischen immer noch [di]e älteste bleiben, nach welcher man das Gemenge [m]it kohlensaurem Natron und ein wenig Salpeter [gl]üht, die filtrirte Auflösung der geglüheten Masse mit reiner Salpetersäure neutralisirt, durch salpetersaures Quecksilberoxydul daraus chromsaures Quecksilberoxydul fällt, und hierauf die Thonerde mit Ammoniak niederschlägt, aus der dann

die mitfolgende Quecksilberverbindung durch Glühen weggeht.

Rodochrom. Vor mehreren Jahren brachte Fiedler ein dunkelgrünes, serpentinartiges, chromhaltiges Mineral aus Sibirien mit, und nannte dasselbe *Rodochrom*. Dieses Mineral ist von G. Rose*) genauer beschrieben worden. Es kommt im Ural, zwischen Kyschtimsk und Syssersk, theils in losen Steinen und theils im anstehenden Serpentin eingewachsen vor. Es ist derb, zuweilen feinschuppig körnig, schwarzgrün, in dünnen Splittern pfirsichblüthroth, und gibt ein rothweisses Pulver. Auf dem körnigen Bruch hat es Perlmutterglanz, auf dem dichten Bruch ist es schwach schimmernd, stark durchscheinend an den Kanten. Es ritzt Kalkspath, hat 2,668 specif. Gewicht, wird beim starken Erhitzen grauweiss und gibt Wasser aus, schmilzt schwierig an dünnen Kanten zu einem gelben Email, löst sich in Borax und in Phosphorsalz zu einem chromgrünen Glas und gibt mit dem letzteren kein Kieselskelett. Mit Soda schmilzt es zu einer gelblichen, undurchsichtigen Masse. Sein Pulver wird beim Erhitzen mit Kobaltsolution blau. Rose vergleicht es mit Serpentin, von dem es sich hauptsächlich nur durch den Chromgehalt unterscheidet. Die blaue Farbe mit Kobalt scheint jedoch mehr Thonerde darin auszuweisen, als mit einer Serpentinart vereinbar sein würde, so wie auch die Schmelzbarkeit mit Soda von dem abzuweichen scheint, was mit einem Serpentin stattfinden müsste.

Uwarowit. Im Jahresberichte 1834, S. 156, wurde eines

*) Reise nach dem Ural etc. von G. Rose II, 157.

grünen, dem Granat ähnlichen Minerals von *Bisersk* im Permschen Gouvernement in Sibirien erwähnt, welches *Uwarowit* genannt worden ist. Dieses Mineral ist von A. Erdmann *) genauer beschrieben und analysirt worden. Es ist in Rhomboidal-Dodekaëdern angeschossen und sitzt auf Chromeisen. Die Krystallflächen haben starken, die Bruchflächen schwächeren Glasglanz. Es ist spröde, hat eine schöne hell chromgrüne Farbe, und ist an den Kanten durchscheinend. Zuweilen ist das Mineral derb, und dann hat es keinen Glanz. Das Pulver ist heller grün. Specif. Gewicht = 3,5145.

Vor dem Löthrohre sintert es in dünnen Kanten zu einer dunkelgrünen Schlacke zusammen, ohne nachher im strengsten Feuer weiter zu schmelzen. Phosphorsalz löst es schwierig auf zu einem chromgrünen Glas, welches in der inneren Flamme undurchsichtig und dunkelgrün wird. Es setzt kein Kieselskelett ab. Von Borax wird es ebenfalls schwierig zu einem grünen Glas aufgelöst, und auf der Kohle wird es durch Zusatz von Zinn opak. Mit Soda bildet es eine schwierig schmelzbare gelbgrüne Schlacke. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	36,93	Sauerstoffgehalt	=	19,184
Thonerde .	5,68	2,652		
Eisenoxyd	1,96	0,599	—	9,777
Chromoxyd	21,84	6,526		
Kalkerde .	31,63	8,988	—	9,583
Talkerde .	1,54	0,595		
Kupferoxyd	Spur			
	99,58			

*) K. Vet. Akad. Handl. 1842, p. 103.

Es ist also, wenn man die Substitutionen b
Seite setzt, $= CS + Cr S$, oder ein Kalkgranat
in welchem die Thonerde durch Chromoxyd e
setzt wird.

Dasselbe Mineral ist von Komonen *) analy
sirt und zusammengesetzt gefunden worden aus:

Kieselsäure	37,17
Thonerde	5,88
Chromoxyd	22,54
Eisenoxydul	2,44
Kalkerde .	30,24
Talkerde .	1,10
Wasser (?)	1,01
	100,42,

aber Komonen hat die Zusammensetzungsart d
Minerals nicht eingesehen, sondern hat dafür ei
wunderlige Formel aufgestellt, die ich hier ni
anführe.

Pyrop. Apjohn **) gibt an, dass er in dem Py
3 Procent Yttererde gefunden habe. Seine Sch
dungsmethode derselben ist folgende: Das Mi
ral wird durch Glühen mit kohlensaurem Al
zersetzt und die Kieselsäure auf die gewöhnli
Weise abgeschieden. Die saure Lösung wird
Ammoniak gefällt, der Niederschlag mit Kali be
handelt, das Ungelöste in wenig Salzsäure auf
löst, die Lösung mit Weinsäure versetzt, d
Eisen daraus durch Schwefelwasserstoff gefäll
die filtrirte Lösung zur Trockne verdunstet u
der Rückstand geglüht, wobei die Yttererde z
rückbleibt. Die geglühete weisse Erde ist leic
löslich in Säuren, unlöslich in Kali, gibt kei

*) Verhandl. d. K. Russ. Mineral. Gesellschaft, a. d. J.
1842.

**) Phil. Mag. XIX, 594.

schwer lösliches Doppelsalz mit schwefelsaurem Kali und wird durch Cyaneisenkalium gefällt.

Gadolinit.

Scheerer*) hat den Gadolinit von Hitterön analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	25,59
Beryllerde	10,18
Yttererde .	44,96
Lanthanoxyd	6,93
Eisenoxydul	12,13
Kalkerde .	0,23
	99,42.

Seine Scheidungsmethode der Yttererde von Beryllerde, wozu Kalihydrat ein unzuverlässiges Mittel ist, besteht darin, dass er das Mineral in Königswasser auflöst, die Lösung bis fast zur Trockne verdunstet, aber nicht völlig, die Kieselsäure abscheidet, Ammoniak zusetzt, bis die Lösung dunkelgelb geworden ist (aber nicht so, dass sie sich ins Rothe zieht), dann essigsaures Ammoniak in hinreichender Menge hinzufügt, und die Yttererde mit der kleinen Menge Kalkerde durch oxalsaures Kali in Gestalt von $\dot{K}\ddot{C} + \dot{Y}\ddot{C}$ niederschlägt.

Die abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammoniak gefällt und dieses in einem solchen Ueberschuss hinzugesetzt, dass dadurch nicht allein die Beryllerde, sondern auch ein wenig von dem Eisenoxyd wieder aufgelöst wird. Aus der filtrirten Flüssigkeit wird das Eisen mit ein wenig Hydrothion-Ammoniak gefällt, die wieder fil-

*) Poggend. Ann. LVI, 479.

trirte Lösung mit Salzsäure übersättigt, filtrirt, und die Beryllerde daraus mit kaustischem Ammoniak niedergeschlagen. Es ist zu bemerken, dass sich die Beryllerde nachher vollkommen löslich in kaustischem Kali zeigen muss.

Orthit. Ausser dem Gadolinit kommt bei Hitterö ein Orthit vor, der 3,50 specif. Gewicht hat und zusammengesetzt gefunden wurde aus:

Kieselsäure	32,77
Thonerde	14,32
Eisenoxydul	14,76
Manganoxydul	1,12
Ceroxydul .	17,70
Lanthanoxyd	2,31
Yttererde .	0,35
Kalkerde .	11,18
Talkerde . .	0,50
Kali . . .	0,76
Wasser . .	2,51
	98,28.

Er zeigt nicht das gewöhnliche Feuerphaenomen beim Erhitzen, was nach Scheerer's Vermuthung dem Kaligehalte zugeschrieben werden könnte. Aber dieses Phänomen zeigt sich auch nicht bei den Fahlun-Orthiten, in welchen kein Kali gefunden worden ist.

Mikrolit. Im Jahresberichte 1836, S. 206, erwähnte ich eines Minerals, welches sparsam mit Tantalit zu Chesterfield in Nord-Amerika vorkommt, und welches *Mikrolit* genannt worden ist. Dieses Mineral ist Gegenstand von 2 Untersuchungen *) gewesen, welche zwar keine richtige Analyse davon

*) Sillim. Amer. Journ. XLIV, 33 und 116.

mittheilen, die aber darzulegen scheinen, dass es selber Yttrotantalit ist.

Boracit und Topas.

Ueber die elektrischen Phänomene des Topases und Boracits durch Erhitzung und über die ungleichmässige Vertheilung der Polarität darin sind sehr interessante Versuche von Hankel *) mitgetheilt worden. Aber da die Darstellung dieser Versuche theils Abbildungen nöthig macht, theils mehr in die eigentliche Lehre von der Elektricität gehört, als in die Mineralogie, so muss ich auf seine Abhandlung verweisen.

Steinkohlen.

Ich führte im Jahresberichte 1840, S. 342, Versuche über Steinkohlen von Fünfkirchen in Ungarn an, welche eine Verschiedenheit derselben von anderen Steinkohlen auszuweisen scheinen, und dass Buchner der Aelt. ähnliche in Bayern gefunden habe.

Eine spätere Untersuchung von Buchner **) hat gezeigt, dass die bayerischen Steinkohlen, von Murnau in Oberbayern, in einem noch höheren Grade, wie die von Fünfkirchen, die Eigenschaft besitzen, sich nach dem Erhitzen mit concentrirtem kaustischen Kali zu einer in Wasser löslichen Kaliverbindung von fast schwarzer Farbe aufzulösen und bei der Auflösung höchstens 18 Proc. Unlösliches zurückzulassen, während dieses Unlösliche von den von Fünfkirchen 43 bis 45 Proc. beträgt, und die Lösung von diesen nur dunkelgelb ist. Diese Eigenschaft mangelt gewöhnlichen Steinkohlen ganz, und sie

*) Poggend. Ann. LV, 37 und 58.

**) Buchn. Repert. Z. R. XXVIII, 342.

scheint eine nicht so weit fortgeschrittene Verwandlung der ursprünglichen Masse auszuweisen.

Meteorsteine.

Shepard *) hat es durch einige Versuche wahrscheinlich zu machen gesucht, dass der Chloreisengehalt, welchen man in Meteoreisen-Massen aus Amerika zu finden geglaubt hat, und welches sich durch allmälig stattfindendes Zerfliessen auf der Oberfläche zeigt, so dass das Meteoreisen durch eine Lösung von Eisenchlorid feucht wird, nicht von einem ursprünglichen Chlorgehalt in den Meteoriten herrühre, sondern dass er die Folge einer Veränderung sei, die sie durch den Einfluss von Kochsalz während der Zeit erlitten hätten, wo sie in oder auf der Erde lagen. Er hat nämlich gefunden, dass auf diese Weise lange Zeit in der Erde gelegenes Gusseisen auch diese Eigenschaft annimmt.

Absatz aus vulkanischen Quellen.

Hochstetter **) hat einen Tuff untersucht, der sich durch Absetzen aus dem Wasser einer vulkanischen Quelle auf der Azoren-Insel Flores gebildet hatte, und ihn zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	67,6
Eisenoxyd	21,0
Thonerde	10,2
Kalkerde	1,0
	99,8,

$= \left.\begin{matrix}A\\F\end{matrix}\right\} S^3$. Der Wassergehalt wurde nicht bestimmt.

---

*) Sillim Amer. Journ. XLIV, 359.

**) Journ. f. pract. Chem. XXV, 365.

Sumpferz.

Hermann *) hat ein Sumpferz von Nischne-Nowogorod untersucht, welches bestand aus:

Eisenoxyd .	30,57
Phosphorsäure	2,93
Quellsäure .	1,08
Manganoxyd	1,55
Wasser . .	13,81
Sand . . .	50,28.

Aus dieser Zusammensetzung hat er den Beweis ableiten wollen, dass ein Eisenoxydhydrat $\dddot{F}e\dot{H}^3$ existire, was jedoch nicht eher angenommen werden kann, als bis dasselbe für sich dargestellt worden ist.

Sumpferz von Ivans.

Das vorgebliche meteorische Sumpferz von Ivan (Jahresb. 1843, S. 217) ist von Redtenbacher **) analysirt worden, welcher darin, nach Abzug von mehr als der halben Gewichtsmenge gewöhnlichen Sandes, fand:

Eisenoxyd	42,28	Sauerstoffgehalt =	12,9	3
Manganoxyd	32,77		9,9	2
Thonerde	10,30		4,8	1
Wasser	14,66		13,0	3,

$= \bar{A}^2 Aq + 2 \bar{Mn}^2 Aq + \bar{F}^2 Aq$. Die Verbindung ist merkwürdig, sowohl wegen der Abwesenheit von Phosphorsäure, als auch wegen des grossen Gehalts an Manganoxyd.

Künstliche Mineralien. Puzzuolana.

Bekanntlich gräbt man bei Puzzuoli ein erdiges Mineral aus, welches Puzzuolana genannt und zu Wasser-Mörtel angewendet wird, der

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII. 53.
**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 308.

mit Kalkhydrat unter Wasser zu einem Stein er-
härtet. Vicat *) hat gefunden, dass dasselbe
nichts anderes ist als reiner Thon, der durch vul-
kanische Mitwirkung des grösseren Theils seines
chemich gebundenen Wassers beraubt worden ist,
und dass man einen jeden Thon, je reiner desto
besser, in Puzzuolana verwandeln kann, wenn man
ihn einige Minuten lang ein wenig über Braun-
roth erhitzt, so dass er 8 oder 9 Zehntel von
dem Wasser verliert, was er enthält. Ein sol-
cher künstlicher Puzzuolana gibt, wenn man ihn
mit einem richtigen Verhältniss fetten Kalk mengt,
einen Wasser-Mörtel, dessen Festigkeit doppelt so
gross ist, wie die von dem aus dem besten na-
türlichen verfertigten.

Uebergiesst und kocht man den natürlichen
Puzzuolana oder den künstlichen mit Salzsäure,
so scheidet sich keine Kieselsäure daraus ab; aber
wird das Pulver von dem erhärteten Wasser-Mör-
tel, nachdem er 3 Monate lang unter Wasser ge-
wesen ist, mit siedender Salzsäure übergossen,
so gelatinirt er nach einigen Minuten. Hier hat
sich also in Folge der Einwirkung des Kalks ein
Doppelsilicat von Kalkerde und Thonerde, ein
künstlicher Zeolith, gebildet, welches dem Was-
ser-Mörtel seine Festigkeit gibt.

Krystallisirte Schlacke aus einem Kalkofen.

In einem Kalkofen zu Tanndorff bei Culm-
bach, wo man Liaskalk mit Torf brennt, bildet
sich häufig eine beschwerlich werdende Menge von
einer krystallisirten Schlacke, die von Reinsch **)
beschrieben und analysirt worden ist. Sie schiesst

*) Journ. f. pract. Chem. XXVI, 418.
**) Das. XXV, 110.

dunkelgraugrünen, sternförmig gruppirten Pris-
men an, die, je nach dem ungleichen Eisenge-
halte 2,856 bis 3,111 specif. Gewicht haben. Sie
wurde zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure	46,0 Sauerstoffg.	= 23,89
Kalkerde	22,5	6,30
Talkerde	7,5	2,58
Eisen- u. Manganoxydul	8,0	1,82
Thonerde	14,0	6,53.
	98,0	

Sie ist also wie ein thonerdehaltiger Pyroxen zusammengesetzt. Reinsch hat sie Fornacit genannt und gibt dafür die Formel $CS^2 + \left.\begin{matrix}M\\F\\mn\end{matrix}\right\}S + AS$.

Krystallisirtes Antimonblei.

Kersten *) hat ein krystallisirtes Hüttenproduct beschrieben, welches beim Aufbrechen der Sohle in einem Bleiofen auf der Muldner Hütte in nadelförmigen, bleigrauen, geschmeidigen Krystallen gefunden wurde, 9,21 specif. Gewicht hatte und zusammengesetzt war aus:

Blei	90,10
Antimon	6,48
Kupfer	1,50
Zink	1,42
Silber	0,24
	99,74

mit Spuren von Arsenik, Schwefel und Nickel.

Aventurin.

Zu Murano bei Venedig verfertigte man ehedem einen bräunlichen Glasfluss, welcher glänzende

*) Poggend. Ann. LV, 118.

gelbe Schuppen einschliesst, die sich unter dem Mikroscope als dünne regulär drei oder sechsseitige, völlig undurchsichtige Metallschuppen darstellen; die Art seiner Gewinnung ist ganz unbekannt. Wöhler *) hat diesen Fluss von Schnedermann analysiren lassen, der ihn zusammengesetzt fand aus:

Kieselsäure mit einer Spur Zinnoxyd	65,2
Phosphorsäure	1,5
Kupferoxyd	3,0
Eisenoxyd	6,5
Kalkerde	8,0
Talkerde	4,5
Natron	8,2
Kali	2,1
	99,0,

mit Spuren von Thonerde und Eisenoxyd. — Da das metallische Kupfer, welches durch schweflige Säure oder phosphorige Säure aus der Lösung eines Kupferoxydsalzes reducirt wird, genau dieselben schimmernden Octaëder bildet, welche unter dem Mikroscope 3 oder 6seitige Tafeln darstellen, so schliesst Wöhler daraus, dass die Krystalle in dem Aventurin-Flusse Kupfer (vielleicht zinnhaltiges) seien, welches sich durch einen reducirenden Einfluss während des Schmelzens des Glases ausgeschieden habe.

Ultramarin. Der blaufärbende Körper in dem Lapis Lazuli, worüber ich im vorigen Jahresberichte, S. 208,

*) Göttinger gelehrt. Anz. 10. Nov. 1842. S. 1785.

Elsner's Versuche anführte, wird nach Tirnmon *) sicher auf folgende Weise bereitet:

Man schmilzt 1075 Theile krystallisirten, kohlensauren Natrons in seinem Krystallwasser, und rührt 5 Theile feingeriebenen Auripigments ($\overset{\prime\prime\prime}{As}$) hinein. Wenn dieses grösstentheils aufgelöst ist, wird Thonerde zugesetzt, die aus Alaun durch kohlensaures Natron gefällt und ein Mal gewaschen worden ist, und von der die feuchte Masse 7 Theile trockne Erde enthält; darauf rührt man 100 Th. reinen, weissen und gebeutelten Thons ein, der vorher mit 221 Th. Schwefelblumen genau gemengt worden ist. Das Gemenge wird in einen bedeckten Tiegel geschüttet, den man anfangs gelinde erhitzt, um Wasser auszutreiben, und darauf bis zum Rothglühen, aber nicht so stark, dass die Masse in Fluss kommt, sie backt dann nur zusammen. Nach dem Erkalten wird das Product wieder erhitzt (wie stark ist nicht angegeben worden), um allen austreibbaren Schwefel auszutreiben. Dann wird sie zu einem feinen Pulver gerieben, mit Wasser angerührt, und das aufgeschlämmte Pulver auf ein Filtrum genommen. Ist die Operation richtig geschehen, so lässt sich alles aufschlämmen. Im entgegengesetzten Falle bleiben farblose oder braune, härtere Theile zurück, die nicht mitgenommen werden. Man lässt die Flüssigkeit abtropfen, ohne die Masse zu waschen. Das Pulver hat eine schön grüne, sich ins Blaue ziehende Farbe. Man trocknet es nun in einer

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 314.

Schale, worin es nachher unter Bedeckung und öfterem Umrühren ein Paar Stunden lang bis fast zum Glühen oder selbst bis zum dunklen Glühen erhitzt wird, wodurch es eine blaue Farbe bekommt.

Pflanzenchemie.

Allgemeine physiologisch-chemische Verhältnisse.

Ungleicher Einfluss von ungleich gefärbtem Lichte.

Ueber die verschiedene Wirkung, welche auf ...nzen ausgeübt wird, wenn man sie mit un...ich gefärbtem Glas umgiebt, durch welches ...n nur eine gewisse Art der ungleichartigen Strah... des prismatischen Farbenbildes hindurchgehen ...st, sind von einem ungenannten Landmann *) ...rsuche angestellt worden. Die allgemeine Er...rung bestätigt, dass weisses Glas keine beson...re Wirkung ausübt. Das Resultat dieser Ver...che soll gewesen sein, dass Pflanzen hinter ...em und violettem Glas am besten, hinter ...bem und grünem schlechter, und hinter ro...m gar nicht treiben. Anstatt dass Pflan... in unsern Fenster-Pflanzungen sich gegen ... Licht neigen, findet dieses nicht hinter gel...m und grünem Glas statt, und hinter rothem ...gen sie sich in entgegengesetzter Richtung ...m Lichte weg. Diese Angaben haben, wenn ... sich bestätigen, ein grosses Interesse, und ...dienen von Pflanzen-Physiologen verfolgt zu ...rden. Der Schluss, zu welchem sie zu füh... scheinen, besteht darin, dass die gegen das ...olette Ende gerichtete Hälfte des Farbenbildes,

*) Journ. de Ch. Med. VIII, 645.

welche die sogenannten chemischen Strahlen e-
hält, auf Pflanzen den für sie unentbehrlic
Einfluss hervorbringt, der von dem Lichte a
geübt wird, und dass die entsprechende Hä
in welcher die erwärmenden Strahlen vorh
schen, für sich entweder keinen oder einen n
theiligen Einfluss hervorbringen.

Wird Humin von den Wurzeln der Pflanzen absorbirt?

Nachdem Hartig durch Versuche dar
gen gesucht hatte, dass die Wurzeln der P
zen kein Humin absorbiren, und seitdem Lie
es als entschieden erklärt hatte, dass die Wir
der Düngungsstoffe in der Erde nicht dari
stehe, dass sie von den Wurzeln der Gewä
aufgenommen und von der Pflanze assim
würden, sondern darin, dass die stickstofff
sich auf Kosten der Luft in *Kohlensäure*
wandelten und die stickstoffhaltigen *Amm*
entwickelten, die einzigen Stoffe, welche
den Pflanzen zur Assimilation aufgenommen
den, hat de Saussure*) sowohl die Ha
schen Versuche als auch Liebig's theoreti
Sätze einer Prüfung unterwerfen, woraus e
Schluss zieht, dass die Resultate des Erst
davon herrührten, dass die Pflanzen auf eine
sie schädliche Weise dem Einfluss von Hu
säure ausgesetzt gewesen seien, durch deren
sorption die Wurzelfasern geschwärzt und
stört worden wären. Zur Widerlegung von L
bigs Ansicht liess er Pflanzen von Phase
vulgaris und Polygonum persicaria in einer
verdünnten Lösung von Huminsäure wach
die er durch Kochen der letzteren mit zwei

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII, 275.

kohlensaurem Kali dargestellt hatte. Bei diesen Versuchen war es unbestreitbar, dass die Huminsäure in kleiner Menge von den Wurzeln der Pflanzen aufgenommen wurde, und er fand, dass die braune Farbe der Lösung während des Wachsens der Pflanzen blasser wurde. Inzwischen kann bei diesen Versuchen der Einwand gemacht werden, dass sich die Pflanzen auch hier in einem unnatürlichen Verhältnisse befanden, nämlich dadurch, dass ihre Wurzeln mit einer Flüssigkeit umgeben wurden, welche einen grossen Ueberschuss an kohlensaurem Alkali enthielt, durch den sie jedoch nicht zu leiden schienen. Die Frage, ob eine Absorption statt hatte, ist ausserdem eine ganz andere, wie die, ob die Huminsäure zur Ernährung der Pflanze beiträgt. Dies hat de Saussure auch eingesehen und er hat gezeigt, dass z. B. das gefärbte Extract von Campechenholz, nachdem es mit ein wenig Alaun versetzt worden ist, ebenfalls von diesen Pflanzen absorbirt wird, aber die Bohne verwelkte, nachdem sich die Hälfte ihres Stengels roth gefärbt hatte, während dagegen das Polygonum, welches den Farbstoff auch absorbirte, gesund fortwuchs, sich aber nicht färbte, sondern den Farbstoff durch Assimilation zersetzte. Auf ähnliche Weise war auch die braune Farbe vom Humin in den Pflanzen ganz verschwunden. Er untersuchte darauf auch die so sehr gepriesenen Wirkungen der Kohle (Jahresb. 1842, S. 238), aber er fand sie nicht bestätigt, sondern im Gegentheil wuchsen Pflanzen besser in ganz ungedüngter Erde, als in derselben Erde, nachdem sie mit, durch Auslaugen von Alkali befreitem

Kohlenstaub gemengt worden war. Vollkomm
dasselbe Resultat wurde im verwichenen Som
hier auf dem Experimentalfelde der Ackerbau-A
demie erhalten, und Lundström, welcher Lu
Versuch in seinem Treibhause wiederholte, glü
es ebenfalls nicht, die von dem letzteren ang
benen vortheilhaften Wirkungen zu erhalten.

Wiegmann *) hat de Saussure's Ver
ungefähr mit denselben Resultaten wieder
Er mengte Gartenerde mit einem gleichen V
lum destillirten, ammoniakfreien Wassers,
liess dasselbe nach 24 Stunden davon wieder
tropfen. 100 Th. von dieser Flüssigkeit lie
bei der Verdunstung im Wasserbade 0, 147
festen Rückstandes. Von dieser Flüssigkeit w
den gleiche Volumen in zwei Glasgefässe
gleicher Grösse und Form gegossen, und in
eine wurde ein Stock von Mentha undulata
ein Stock von Polygonum persicaria, de
Wurzeln und Wurzelfasern ganz unbeschä
waren, gestellt, und das Gefäss, so hoch
die Flüssigkeit darin hinaufreichte, mit undu
sichtigem Papier umgeben, um die Wurzeln
gen den Einfluss des Lichts zu schützen. D
absorbirte Wasser wurde von Zeit zu Zeit ers
Das andere Gefäss wurde daneben gestellt,
den Einfluss der Luft auf die Lösung zu best
men. Nach Verlauf eines Monats wurden die
deutend herangewachsenen Pflanzen herausg
gen. Die Flüssigkeit, welche die Wurzeln
gab, war klar und fast farblos. 100 Th. da

*) Ueber die unorganischen Bestandtheile der Pflan
von Wiegmann und Polstorff, Braunschweig, 1842.

liessen 0, 132 Th. Rückstand. Die Flüssigkeit in dem andern Gefässe hatte ihre Farbe behalten und gab auf 100 Th. 0,136 Th. Rückstand, woraus Wiegmann den Schluss zieht, dass der Versuch wohl mehr für Liebig's Ansicht spreche, als für die Meinung, dass das Humusextract Nahrungsstoff sei. Damit indessen diese Versuche zu einem vollkommenen Schluss hierüber hätten führen können, wäre es nöthig gewesen, dass noch ein dritter Versuch mit reinem Wasser angestellt worden wäre, und dass man den ungleichen Zuwachs der Pflanzen während derselben Zeit verglichen hätte. Dass hier Bestandtheile von der Lösung aufgenommen worden sind, ist unbestreitbar, gleich wie auch, dass das Aufgelöste von den Wurzeln anders umgesetzt worden ist, da die Farbe verloren gegangen war. Seitdem man weiss, dass eine Pflanze nur mit Luft und Wasser weiter kommt, entsteht die Frage, was eine geringe Absorption von organischen Stoffen beitragen kann, um das Wachsen gedeihlicher zu machen, als wenn jene fehlen.

Liebig*) hat de Saussure's Versuche einer Prüfung unterworfen und gezeigt, dass wenn man auf der einen Seite den Zuwachs der Pflanzen während der Fortdauer des Versuchs mit der kleinen Menge von aufgesogenem Humin vergleicht, selbst bei dem Versuche, wo die grösste Quantität Humin aufgenommen wurde, und wo sie sich zu einander verhalten = 350 : 4,3, so wie auf der andern Seite die Quantität von kohlensaurem Kali, die von den Pflanzen mit dem aufgenomme-

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII, 291.

nen Humin eingesogen worden ist, sich das letztere vielmehr als ein Stoff darstellt, den die Wurzelfasern bei der Absorption abzuscheiden suchen.

In Betreff der Kohle verweist Liebig Zweifel auf den botanischen Garten zu Regensburg.

Absorption von Salzen durch die Wurzeln der Pflanzen.

Vogel*) hat eine Untersuchung über die Frage angestellt, ob die Pflanzen für sie schädliche Salze aus den Lösungen derselben in Wasser absorbiren. Bekanntlich haben die Pflanzen das Vermögen, aus einer gemeinschaftlichen Lösung von mehreren Stoffen gewisse in grösserem Verhältniss, als andere, zu absorbiren, indem von einigen Stoffen so gut wie gar nichts aufgenommen wird. Eine grössere Absorption von schädlichen Salzen hat man dann dem Umstande zugeschrieben, dass das eigentlich absorbirende Organ, welches die Endspitze der Wurzelfasern ist, zuerst durch das Salz getödtet, und dass dasselbe nachher von den todten Poren aufgenommen würde. Vogel glaubt, dass seine Versuche darlegen, dass dies nicht der Fall sei, sondern dass die Pflanzen diese Absorption mit unzerstörten Wurzeln ausführen. Dabei kann jedoch die Bemerkung gemacht werden, dass die Wurzel unzerstört sein kann, wiewohl das Leben des Absorptionsorganes aufgehört hat.

Die Resultate, zu welchen seine Versuche führen, sind im Uebrigen folgende:

Die Pflanzen absorbiren vor anderen leicht Kupferoxydsalze, sterben dadurch, und enthalten dann Kupferoxydul oder Verbindungen davon.

Sie nehmen auf Chlormagnesium, schwefel-

*) Journ. f. pract. Ch. XXV, 209.

saure Talkerde, Salpeter und Jodkalium, schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaures Zinkoxyd, salpetersaures Nickeloxyd, salpetersaures Kobaltoxyd, essigsaures Bleioxyd, oxalsaures und weinsaures Chromoxydkali und zweifach chromsaures Kali, und sterben dadurch.

Salze von Silber und Quecksilber werden ebenfalls aufgenommen und tödten die Pflanzen, während das Metall daraus in ihren Geweben reducirt wird. Quecksilberchlorid tödtet sie, ohne zersetzt zu werden. In einigen wird dasselbe zu Chlorür reducirt. Diese Versuche bestätigen die früher gewonnenen Resultate.

Versuche über denselben Gegenstand, aber auf andere Weise, sind von Louyet angestellt worden.*) Derselbe fand, dass wenn die Erde, in welcher Pflanzen wachsen, mit Lösungen von Metallsalzen begossen wurden, die Pflanzen diese aufnahmen und dadurch starben, und dass sich das aufgenommene Gift in der Pflanze wiederfand. Dagegen fand er, dass unlösliche Salze, wenn sie der, eine Pflanze umgebenden Erde eingemengt werden, keinen Einfluss ausüben. Ein Gebrauch in Belgien, wo man arsenige Säure mit Mehl, Wasser und Fett zu einer Pasta knetet, dieselbe in mehrere Kugeln theilt, und diese hier und da auf Getreidefeldern in Löcher legt, die man in die Erde gestochen hat, um dadurch Würmer und schädliche Thiere zu tödten, welche die Saat oder das gekeimte Getreide verzehren, veranlasste ihn, auch die Wirkung der arsenigen Säure, wenn sie der Erde eingemengt wird, zu

*) Memoires sur l'absorption des poisons métalliques par les plantes; par P. Louyet. Bruxelles.

untersuchen, und dabei fand er, dass wenn sie pulverförmig in einiger Menge, z. B. 40 Grammen auf ein Quadrat von 0,4 Meter Seite, der Erde eingemengt wird, die Saat nicht darin keimt. Bei einer geringeren Menge keimt sie, aber wenig Halme erheben sich und sterben dann bald ab, aber sie enthalten kein Arsenik, das entdeckbar wäre durch die Marsh'sche Probe. Mit sehr wenig arseniger Säure in der Erde wächst die Saat wie gewöhnlich, und in dem Samen oder in den Halmen kann kein Arsenik entdeckt werden.

Schwefel in Pflanzen.

Vogel*) hat versucht, Samen von Lepidium sativum (Gartenkresse) in wohl ausgewaschenem Pulver von weissem Glas zu säen und sie mit destillirtem Wasser zu begiessen. Die Samen keimten und die Pflanzen wuchsen unter einer Glasglocke auf. Diese Pflanze ist sehr reich an schwefelhaltigen Bestandtheilen und schwefelsauren Salzen, und Vogel verglich nachher die Quantität von Schwefel in dem Samen mit der, welche in der ausgewachsenen Pflanze enthalten war.

In 100 Gran Samen fand er 0, 129 Gran Schwefel. Von 100 Gran Samen erhielt er 2040 Gran ausgetrockneter Kresse, welche 2, 03 Gr. oder 15 Mal so viel Schwefel enthielt, wie der Same. Er fügt hinzu, dass hier der Ursprung des Schwefels nicht vermuthet werden könne, da das Glaspulver frei von Schwefel und schwefelsauren Salzen gewesen sei. Der Versuch gelingt eben so gut in grobem Quarzpulver. — Man würde gewiss einen grossen Irrthum begehen, wenn man daraus auf eine Bildung des Schwefels schliessen wollte. Der Ursprung desselben ist wahrscheinlich in der Methode zu suchen, nach wel-

[illegible]her die relativen Schwefelquantitäten bestimmt wurden.

Die Probe wurde der trocknen Destillation unterworfen und die sich daraus entwickelnden Gase durch eine Flüssigkeit geleitet, die durch Vermischung einer Kalilösung mit essigsaurem Bleioxyd, so lange ein Niederschlag entstand, erhalten worden war. (Dies scheint aber verschrieben zu sein, nämlich anstatt: so lange sich der Niederschlag wieder auflöste). Der braune durch das Gas bewirkte Niederschlag wurde ausgewaschen und mit einer sehr verdünnten Salpetersäure im Sieden behandelt, wodurch Schwefelblei zurückblieb, aus dessen Gewicht der Schwefelgehalt berechnet wurde. Aber es wurde keine Vergleichung angestellt mit dem Schwefel, welcher in dem erhaltenen Rückstande in Gestalt von Schwefelkalium oder Schwefelcalcium zurückgeblieben sein konnte. Offenbar hätte der ungleiche Schwefelgehalt in den Rückständen die ganze Anomalie erklären können.

Die Societät der Wissenschaften in Göttingen hatte folgende Preisfrage gestellt:

Enthalten Pflanzen die sogenannten unorganischen Elemente, d. h. die, welche in ihrer Asche enthalten sind, auch in den Fällen, wo sie ihnen nicht von aussen dargeboten werden, und sind diese Bestandtheile für die Ausbildung der Pflanzen unentbehrlich?

Versuche über die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen.

Diese Frage wurde von **Wiegmann** und **Polstorff***) beantwortet mit einer Untersuchung,

*) Ueber die unorganischen Bestandtheile der Pflanzen, etc. Eine in Göttingen im Jahre 1842 gekrönte Preisschrift von Dr. A. F. **Wiegmann** und L. **Polstorff**.

die den Preis gewann. Sie zogen Wicken (Vicia sativa), Gerste (Hordeum vulgare), Hafer (Avena sativa), Buchweitzen (Polygonum fagopyrum), Taback (Nicotiana Tabacum) und Klee (Trifolium pratense) in zwei verschiedenen Erdboden.

Der eine bestand aus einem weissen Quarzsand von Königslutter in der Nachbarschaft von Braunschweig, wo die Versuche angestellt wurden. Derselbe wurde zuerst durchgeglüht, um möglicherweise darin enthaltene organische Einmengungen zu zerstören, darauf 16 Stunden lang mit verdünntem Königswasser digerirt, dann durch Waschen gehörig von Säure und dem, was diese gelöst haben konnte, befreit und getrocknet.

Der andere bestand aus einem Gemenge von eben so behandeltem Sand und folgenden besonders eingewogenen Stoffen:

Sand	861,26
Schwefelsaurem Kali	0,34
Chlornatrium	0,13
Schwefelsaurem Kalk (wasserfrei)	1,25
Geschlämmter Kreide	10,00
Kohlensaurer Talkerde. . . .	5,00
Manganoxyd	2,50
Eisenoxyd	10,00
Thonerde (gefällt aus Alaun) .	15,00
Phosphorsaurer Kalkerde	15,60
Huminsaurem Kali	3,41
— Natron	2,22
— Ammoniak . . .	10,29
— Kalkerde . . .	3,07
— Talkerde	1,97
— Thonerde	4,64
— Eisenoxyd . . .	3,32
Humin, unlösliches in Wasser	50,00
	1000,00

Die Pflanzen wurden mit reinem, ammoniakfreiem, destillirten Wasser begossen und gegen äussere fremde Einflüsse durch Bedeckung geschützt.

In dem blossen Sande keimten sie, wuchsen empor, aber nicht gedeihlich; einige blüheten, andere unvollkommen; keine setzte Frucht an, nicht einmal die beiden Diadelphisten, die dieses doch nach Boussingault's Versuchen thun können, wenn auch die Erde keinen stickstoffhaltigen Körper enthält.

In dem Gemenge wuchsen sie gedeihlich, blüheten, und trugen reife, keimfähige Früchte.

Eine gleiche Quantität Samen, wie die von dem, welcher ausgesäet worden war, wurde verbrannt, und das Gewicht und die Zusammensetzung der Asche bestimmt. Die erhaltene Pflanze wurde aufgezogen, als ihre Vegetationsperiode beendigt zu sein schien, gereinigt von dem, was ihren Wurzeln anhängen konnte, getrocknet und zu Asche verbrannt, diese Asche gewogen und analysirt. Die Analysen wurden von Polstorff vorgenommen und scheinen gut ausgeführt worden zu sein.

Das allgemeine Resultat davon war, dass die Asche von den in dem Sande gezogenen Pflanzen überhaupt genommen doppelt so viel betrug, als die Asche von den dazu angewandten Gewicht von Samen, und zuweilen etwas darüber. Die in dem Gemenge gewachsenen Pflanzen enthielten dagegen 4 bis 5 Mal und darüber so viel unorganische Bestandtheile wie die ausgesäeten Samen. Die organische Masse der letzteren war

ungefähr $2\frac{1}{2}$ Mal grösser wie die der ersteren, und beim Tabak war sie 5 Mal grösser.

Um zu erforschen, woher die doppelte Quantität Asche aus den in dem Sande gewachsenen Pflanzen komme, wurde der ausgekochte Sand analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kieselsäure .	97,900
Kali . . .	0,320
Kalkerde . .	0,484
Talkerde . .	0,009
Thonerde .	0,876
Eisenoxyd .	0,315
	99,904

Nachdem dieser Sand einen Monat lang mit Wasser übergossen hingestellt und in das letztere während der Zeit beständig Kohlensäuregas eingeleitet worden war, hatte sich eine Lösung gebildet, die abgedunstet analysirt wurde, wodurch es sich herausstellte, dass Kieselsäure, Kali, Kalkerde und Talkerde ausgezogen worden waren, woraus man leicht erkennt, dass hier, gleichwie in der gewöhnlichen Ackererde, die feldspathartigen Sandkörner der unorganischen Masse, in Folge einer geringen und langsamen Zersetzung, die Gewächse mit Alkalien und Erden versorgen.

Dass die Idee von der Hervorbringung dieser Bestandtheile innerhalb der Pflanzen selbst unrichtig sei, legte Wiegmann auf die Weise dar, dass er Samen von Kresse in eine Masse von äusserst feinem, zerschnittenen Platindraht in einem Platintiegel säete und sie mit destillirtem Wasser begoss. Die Kresse wuchs vortrefflich, aber die Asche davon wog gerade eben so

viel, wie die von dem Gewicht des Samens, der ausgesäet worden war.

Der Schluss, welcher hieraus gezogen wird, besteht darin: dass diese unorganischen Stoffe für die Organisation der Pflanzen nothwendig sind, und dass sie beim Mangel derselben verkümmert, wiewohl es allerdings möglich ist, dass nicht alle Stoffe oder die ganze Quantität, welche die Asche enthält, unumgänglich nothwendig ist für die Ausbildung der Pflanze. Auch ist es wahrscheinlich, dass sich Kali und Natron, Kalkerde und Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd, gleichwie in den Mineralien, einander ersetzen können, wenn die Erde von dem einen mehr als von dem anderen enthält.

Diese schönen und lehrreichen Versuche würden noch lehrreicher ausgefallen sein, wenn eine dritte Vergleichung hinzugesellt worden wäre, nämlich wenn man eine Portion von dem Sande nur mit Humin und huminsaurem Ammoniak gemengt hätte; denn es scheint klar zu sein, dass die Pflanzen in dem ungemengten Sande hauptsächlich aus Mangel an anderer Nahrung, als Luft und Wasser, abgenommen hatten, weshalb der Versuch nicht völlig zu dem daraus gezogenen Schluss berechtigt.

Humus in lebenden Pflanzen.

R. Hermann *) glaubte die Frage, ob Humus von lebenden Pflanzen absorbirt werde, durch die vermeintliche Entdeckung lösen zu können, dass die Absätze der officinellen Extracte nach seinen Versuchen aus Huminsäure, Quellsäure, Quellsatzsäure, Humusextract, u. s. w. be-

*) Journ. f. pract. Ch. XXVIII, 53.

stehen, und fragt: woher sollten die Pflanzen diese bekommen haben, wenn sie dieselben nicht aus der Erde aufgenommen hätten? Hierbei kommt jedoch in Betracht 1) dass nicht alle braunen Absätze, wie viel Analogie sie auch mit dem, was der Humus enthält, haben können, Humus sind und dessen Zusammensetzung besitzen, und 2) dass sie nicht in den Gewächsen selbst und in dem, was Wasser daraus auszieht, enthalten sind; sondern dass sie Metamorphosen-Producte von den Bestandtheilen der todten Pflanze sind, gleichwie der Humus in der Erde selbst. Für die Entscheidung der Frage ob Humus ein Nahrungsstoff für lebende Pflanzen sei, mangelt also dieser Beobachtung alles Stimmrecht.

Allgemeine organisch-chemische Verhältnisse. Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. 490, Kopp's Vergleichungen zwischen den Verbindungen der Säuren mit den drei, die Rolle einer Basis spielenden Körpern: Wasser, Aethyloxyd und Methyloxyd, und dem specif. Volum, dem specif. Gewicht und dem Siedepunkte, durch welche, wenn eins von diesen bekannt ist, die übrigen danach berechnet werden können. Er*) hat nun eine grössere Anzahl von Vergleichungen mitgetheilt, deren Resultate zwar nicht völlig mit dem physikalischen Gesetz übereinstimmen, aber sich demselben so nähern, dass man wohl hoffen kann, dass wenn alle die durch Versuche gefundenen Zahlen, auf denen diese Berechnungen beruhen, den Grad von Richtigkeit hätten, zu welchen sie gebracht werden können, auch die

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 79 u. 269.

Vergleichungen vollkommen das physikalische Gesetz bestätigen würden. Es ist klar, dass ein solches Gesetz, wenn es sich in einigen Fällen gültig zeigt, auch allgemeiner geltend sein muss; und er hat es deshalb wie es scheint, nicht ohne Erfolg auch bei den Verbindungen geprüft, welche entstehen, wenn in Verbindungen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Wasser-Äquivalente gegen eine gleiche Anzahl von Chlor-Äquivalenten ausgewechselt werden. In Betreff der zahlreichen Beispiele muss ich auf seine Abhandlungen verweisen.

Ansichten über die organische Verbindungsweise.

Graham *) hat seine Ansichten über die Verbindungsweise der Grundstoffe, besonders in der organischen Natur mitgetheilt. Er nimmt an, dass in jedem Grundstoffe in fester Form, z. B. in einem Metall, die Atome unter sich nach gewissen Typen verbunden seien, denen entsprechend, nach welchen sich die verschiedenen Grundstoffe zu zusammengesetzten Körpern vereinigen, so dass, wenn sich das Metall mit anderen Grundstoffen vereinigt, in diesem Typus gewisse Atome Metall durch den Körper substituirt werden, mit dem er sich vereinigt. Es ist nach Graham's Ausdruck eine wahre doppelte Zersetzung. In Folge davon muss Graham die Zusammenhangskraft zwischen gleichartigen Atomen mit der Vereinigungskraft zwischen den Atomen von verschiedenen Grundstoffen als identisch betrachten.

In den Ansichten, welche Graham auf dieser Basis entwickelt, kommt gar keine Idee von zusammengesetzten Radicalen vor, und er theilt

*) Ann. de Ch. et de Phys. IV, 177.

seine Ansichten von der organischen Zusammensetzung durch ein eigenthümliches Bezeichnungssystem mit, in welchem er das Symbol von dem oder den Körpern, die er als elektropositiv betrachtet unter, und die negativen über einen Strich setzt, z.B.

Wasser, $\frac{H^{10}O}{C^4}$ Aethyloxyd, $\frac{Cl\,N^2}{Hg\,H^4\,Hg}$ Quecksilberchlorüramid, $\frac{H^6Cl\,Cl}{C^4H^2}$ Elaylchlorid, $\frac{H^8Cl^2}{C^4}$ Paraelaylchlorid (Jahresb. 1841, S. 493), $\frac{H^4Cl^2H}{C^4}$ Acetylacichlorid, u. s. w.

Mit dieser Methode, Zusammensetzungen zu betrachten und zu bezeichnen, verhält es sich wie mit der Buchführung über Rechnungen; um dieses zu thun, gibt es eine einfache Methode, so dass das Resultat klar und fasslich Allen vorliegt; aber jeder kann seine eigene Buchführungsweise machen, so verwickelt, dass es viele Mühe kostet, darüber klar zu werden.

Schiel*) hat folgende Verhältnisse zwischen den Radicalen, welche Aetherarten geben, angemerkt; wenn $R = C^2H^4$ ist, so können sie nach folgendem Schema aufgestellt werden:

Methyl $= R\,H$
Aethyl $= R^2H$
Amyl $= R^5H$
Cetyl $= R^{24}H$

und der Siedepunkt derselben steigt um 18° für jedes Multiplum von R, welches darin enthalten

*) Ann. de Ch. et de Phys. XLIII, 107.

Dies beruht also auf dem im vorigen Jahresb. 375, angeführten, von Kopp aufgestellten physikalischen Gesetz.

Chemische Classification der organischen Körper.

Gerhardt*) hat eine Untersuchung über die chemische Classification der organischen Stoffe mitgetheilt, die jedoch nichts anders enthält, als theoretische Betrachtungen über die Metamorphosen der organischen Körper, für deren Einzelheiten ich auf die Abhandlung verweisen muss. Dieser Verfasser hat eine sehr bequeme Methode, Theorien zu machen, deren hauptsächlicher Vortheil darin besteht, dass alles, was sich von bekannten Thatsachen nicht in die von ihm aufgestellte Theorie fügt, unrichtig ist, und er schliesst seine Abhandlung mit folgenden neuentdeckten Fehlern in unseren Ansichten, wofür der zuverlässige Beweis der ist, dass diese Ansichten nicht zu seiner Theorie passen, welche voraussetzt, dass keine ungerade Atomzahl in den Formeln enthalten sei.

Das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist falsch; es ist = 150, und das Atomgewicht der Kohlensäure ist also doppelt so gross, wie es angenommen wird.

Das Atomgewicht des Wassers ist falsch; es ist 225, nicht 112,5.

Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist, vergleichungsweise mit dem des Wasserstoffs, falsch. Es ist = 200.

Die Atomgewichte des Schwefels und Selens sind ebenfalls falsch. Sie sind doppelt so gross, als man annimmt.

---

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 439.

Das Atomgewicht von einem grossen Th
der Metalloxyde muss verdoppelt werden.

Die elektrochemische Theorie stimmt nicht
den chemischen Aequivalenten überein, und D
mas's *Typen-Theorie ist für die jetzige Zeit*
einzig annehmbare.

Pflanzensäuren. Essigsäure.

Deville*) hat den Refractions-Index
Essigsäure bestimmt. Derselbe ist für

$\dot{H}\bar{A}$ (Specif. Gewicht = 1,063) = 1,3753
$\dot{H}^3\bar{A}$ 1,3781,

mit Zusatz von Wasser, bis das specif. Gew
gekommen ist zu

1,0728 = 1,3712
1,062 = 1,3670.

Der Refractions-Index ist also am grösst
bei der grössten Dichtigkeit, aber er nimmt
grösseren Verhältniss ab, wenn die Dichtigk
durch Zusatz von Wasser vermindert wird,
wenn dies durch Zumischung von $\dot{H}\bar{A}$ geschie

Chloressigsäure.

Melsens**) gibt an, dass die Chloressigsäu
(Oxalacichlorid) durch Auswechselung des Chl
gegen die gleiche Anzahl von Wasserstoff-Aeq
valenten wieder in Essigsäure verwandelt werd
kann. Eine verdünnte Lösung von der Säu
wird mit einem Kaliumamalgam geschüttelt, wel
ches $\frac{2}{3}$ Proc. Kalium enthält. Ist die Säure im
Ueberschuss vorhanden, so entwickelt sich kei
Wasserstoffgas, aber die Masse erwärmt sich. Ist
Kalium im Ueberschuss zugegen, so entwickelt
sich Wasserstoffgas, nachdem die Säure zersetzt

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 142.

**) Journ. f. pract. Chem. XXVI, 57.

worden ist, und man erhält eine Lösung von Kali, Chlorkalium und essigsaurem Kali, die, wenn man sie mit Kohlensäure sättigt, zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt, essigsaures Kali liefert, dessen Säure Melsens im Uebrigen mit Silberoxyd vereinigt und analysirt hat, um richtig über ihre Natur zu entscheiden. Dies glückte nicht mit Kalium allein, auch nicht mit Antimonkalium oder Zink. Ob es mit Zinkamalgam stattfindet, wurde nicht versucht.

Essigschwefelsäure.

Ich gab im Jahresberichte 1842, S. 241, an, dass Melsens eine Schwefelsäure entdeckt hat, die mit den Bestandtheilen von Essigsäure gepaart ist. Er*) hat jetzt durch Dumas, in dessen Laboratorio die Versuche angestellt wurden, angeben lassen, wie diese Säure erhalten wird, was ganz einfach dadurch geschieht, dass man Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure von $\dot{H}\bar{A}$, d. h. krystallisirbarer Essigsäure, condensiren lässt. Sie vereinigen sich ruhig und fast ohne Gasentwicklung. Dann verdünnt man die Säure mit Wasser und sättigt sie mit kohlensaurer Baryterde oder mit kohlensaurem Bleioxyd, wobei freie Schwefelsäure, die die Säure im Ueberschuss aufgenommen hatte, mit der Base verbunden niedergeschlagen wird, worauf das gesättigte Salz aus der filtrirten Flüssigkeit in Krystallen angeschossen erhalten werden kann.

Melsens fand das wasserfreie Barytsalz zusammengesetzt aus:

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 392.

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff .	8,56	2	8,731
Wasserstoff .	0,84	2	0,724
Schwefel . .	12,22	1	11,694
Sauerstoff . .	22,76	4	23,242
Baryterde . .	55,62	1	55,608.

Die Analyse des Bleisalzes führte ebenfalls zu derselben Formel für die Zusammensetzung der Säure, die also eine gepaarte Säure ist $= C^2H^2O + \ddot{S}$, worin der Paarling dieselbe Zusammensetzung hat wie Formyloxyd. Das Barytsalz enthält 3 Atome Wasser auf 2 Atome Salz, aber das Bleisalz enthält nur 1 Atom. Dumas betrachtet diese Säure als zusammengesetzt aus $C^4H^4O^3\dot{S} + \ddot{S}$, worin 1 Atom Wasser durch 1 Atom schwefliger Säure ersetzt ist.

Weinsäure. Dumas*) hat uns wieder eine neue Ansicht von der Zusammensetzung der Weinsäure gegeben. Was seine frühere anbetrifft, nach welcher sie eine Wasserstoffsäure ist, so verweise ich auf den Jahresb. 1839, S. 264. Nach dieser neuen ist sie *Acide oxal-acetique*, d. h. sie besteht aus 2 Atomen Oxalsäure gepaart mit 1 Atom Essigsäure, woraus 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff zu Wasser verbunden ausgetreten sind, der Wasserstoff aus der Essigsäure und der Sauerstoff aus der Oxalsäure, so dass sie ist $= C^4H^4O^3 + C^4O^5$.

Um zu diesem Resultat zu kommen, beginnt er mit allgemeinen Betrachtungen. Sauerstoff vermindert seiner Meinung nach die Flüchtigkeit der Körper, so dass sie um so weniger flüchtig werden, je mehr Sauerstoff sie aufneh-

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 353.

men. Die flüchtigen Pflanzenstoffe enthalten niemals mehr als 5, höchstens 7 Atome Sauerstoff; kommt mehr hinzu, so verschwindet die Möglichkeit einer Verflüchtigung. Hierauf stellt er in der Kürze meine Ansichten über die Anzahl von Sauerstoffatomen in einem einzigen Atom von einem Oxyd *) dar, die er als nicht gehörig motivirt betrachtet, wiewohl er sie nicht bestreitet, und nachdem er diese als meine Ansicht aufgestellt hat, kommt er zu seiner Ansicht, nach welcher es solche Oxyde gibt, wie ich sie angeführt habe, aber auch andere, welche mehr Sauerstoff enthalten, und aus der Entwicklung der Zusammensetzung dieser gehen die ersten Züge zu einer neuen Chemie und zu neuen Gesetzen hervor. Und diese Entwicklung, welche Dumas 1842 in seinem Namen mit meinen Ansichten in Opposition stellt, ist dem Inhalte nach vollkommen dieselbe, wie ich sie im Jahresberichte 1840, (S. 350, die Note) über die wahrscheinliche Zusammensetzung derjenigen Oxyde gegeben habe, welche mehr als 7 Atome Sauerstoff enthalten, und welche ich in demselben Jahresberichte, S. 527, als anwendbar auf die Zusammensetzung des Phloridzins betrachtet, so wie nachher in allen folgenden Arbeiten weiter erörtert habe, nämlich die über die Vereinigung von zwei Oxyden in derselben Weise, wie in den Verbindungen der Schwefelsäure mit organischen Körpern in den Säuren, welche wir seit 1841 auf Gerhard's Vorschlag *copulirte* oder *gepaarte* Säuren nennen. Da Dumas diese Ansicht nun entdeckt, so nennt er

---

*) K. Vet. Akad. Handl. 1838, p. 93.

diese Säuren *Acides conyugués.* Ich führe die[illegible] nicht an, um mir die Priorität einer Idee an-[illegible] zumassen, welche sich, da die Wissenschaft da[illegible] reif war, gleichzeitig einer grössern Anzahl vo[illegible] Naturforschern aufgedrängt haben muss, indem si[illegible] allen in die Augen fällt, sondern um eine Pr[illegible] zu geben, wie Dumas gegen die zu Werke geh[illegible] welche er als seine Gegner in wissenschaftliche[illegible] Ansichten betrachtet, und welche er auf die[illegible] Weise scheinbar in den Augen solcher Le[illegible] besiegt, die mit der Wissenschaft weniger ge[illegible] vertraut sind.

Aber wir kommen wieder auf die Weinsäu[illegible] zurück. Krystallisirte Weinsäure ist = C^4H^4[illegible] $+ C^3O^5 + 4\dot{H}$. Wird sie mit einer Basis, z. [illegible] mit Kali neutralisirt, so werden 2 Atome Wass[illegible] gegen 2 Atome Basis ausgewechselt, und 2 Ato[illegible] Wasser bleiben als Wasser zurück, so dass d[illegible] empirische Formel für ein Atom Salz wird z. [illegible] $2\dot{K} + C^8H^8O^{10}$, aber die rationelle $= 2\dot{K} +$ $C^8H^4O^8 + 2\dot{H}$, oder das, was wir gewöhnlic[illegible] vielleicht einfältig genug, für 2 Atome neutral[illegible] weinsaures Kali halten. Erst dann, wenn d[illegible] eine von den mit der Säure verbundenen Base[illegible] atomen Antimonoxyd ist, geschieht es, dass die[illegible] beiden Atome Wasser weggehen, und dass hie[illegible] durch ein wasserfreies Salz erhalten werden kan[illegible] Dass dieses dann geschieht, erklärt Dumas, au[illegible] die Weise, dass das Antimonoxyd, ungeacht[illegible] es eine schwache Basis ist, doch 3 Atome Sauer[illegible] stoff enthält, und daher mit dem Kaliatom 4 Atome Sauerstoff in der Base repräsentirt, so dass da-durch alle 4 Wasseratome ausgetrieben werden

können. Versucht man dagegen, die Säure mit 4 Atomen Kali zu vereinigen, so wird sie beim Austrocknen zersetzt in Folge der starken basischen Eigenschaften des Kalis, die beiden Atome Wasser werden zersetzt und Oxalsäure und Essigsäure wiederhergestellt, die sich mit dem Kali vereinigen.

Eigentlich ist es diese letztere Erklärung, welche in diesem ganzen Lehrgebäude von einiger wirklichen Bedeutung ist, wiewohl auch sie nicht die neue Ansicht beweist. Wäre sie richtig, so würde dasselbe auch stattfinden mit den Verbindungen in welchen $\bar{Sb}$ durch $\bar{Fe}$, $\bar{Cr}$, $\bar{Al}$ ersetzt wird, aber dies geschieht nicht. Die Weinsäure verliert nicht das in Dumas's Theorie vorausgesetzte Wasser. Ist sie dagegen mit Basen, z. B. mit Kali, Natron, Baryt, Kalk, Bleioxyd, bis zur völligen Neutralität gebracht worden, so kann man keinen andern Grund einsehen, weshalb sie dieses Wasser nicht verliert, als den, dass dasselbe wirklich nicht darin vorhanden ist, und dass also der Wasserstoff und Sauerstoff, von denen es ausgemacht werden müsste, wahre Bestandtheile der Säure sind, die nicht die übrigen eher verlassen, als bis das gemeinschaftliche Band zwischen ihnen aufgelöst wird. Dumas hat unter diesen Verbindungen auch die Methyl- und Aethyl-Weinsäure untersucht, und hier hat es nicht seine Verwunderung erregt, dass dieses Wasser, welches sonst nicht in die Aethyl- und Methylverbindungen eintritt, doch in beiden, selbst in den Kalisalzen enthalten ist. Es ist also unwidersprechbar, dass das bei den Antimonoxyd-Doppelsalzen beobachtete Verhalten eine Eigenthümlichkeit des wein-

sauren Antimonoxydsalzes darstellt, und dass das weinsaure Antimonoxyd allein, ohne mit einem andern Tartrat verbunden zu sein, bei + 100° dieselbe Veränderung erleidet, wie meine Versuche darlegen *)

Dass ich bei diesen Versuchen aus dem auf diese Weise metamorphosirten weinsauren Antimonoxydkali eine Säure dargestellt habe, welche nicht Weinsäure ist, sondern ein Product ihrer Metamorphose, davon hat Dumas nicht die geringste Kenntniss zu nehmen für nöthig erachtet, denn dies stimmte nicht mit seiner Theorie überein. Ich habe mich vielleicht zu lange bei einer theoretischen Darstellung aufgehalten, die wahrscheinlich niemals einen allgemeineren Beifall gewinnen wird, und gehe daher zu dem Factischen in der Abhandlung über.

Es wird eine grosse Menge von Analysen von weinsauren Salzen von Dumas und Piria angeführt, von den meisten ganz gewiss unnöthig, da ihre Zusammensetzung schon vorher mit Sicherheit bekannt war.

Weinsaure Salze.

Das neutrale *Kalisalz* enthält 3,8 Proc. oder 1 Atom Wasser auf 2 Atome Salz. Man hat dasselbe im Allgemeinen als wasserfrei angegeben. Das Wasser geht unter + 180° weg.

Das *Natronsalz* enthält 15,5 Proc. oder 4 Atome Wasser. Das saure Salz enthält 9,5 Proc. oder 3 Atome.

Das *Ammoniumoxydsalz* enthält 1 Atom Krystallwasser. Das saure Salz enthält auch 1 Atom, welches darin das zweite Atom Basis ersetzt.

---

*) K. Vet. Akad. Handl. 1838, p. 106.

Das *Seignettesalz* enthält 23 Proc. oder 7 Atome Wasser. Vorher hat man 30 Proc. oder 10 Atome angegeben, aber dieses Salz ist gleichzeitig sowohl von Mitscherlich als auch von Schaffgotsch analysirt worden, die beide darin 8 Atome Wasser gefunden haben. Hier stehen also zwei Resultate gegen eins. Dumas gibt jedoch an, dass er auch bei der Verbrennungsanalyse ein damit übereinstimmendes Resultat erhalten habe, welche 17,1 Proc. Kohlenstoff, 4,3 Proc. Wasserstoff und durch Trocknen 23,0 Proc. Wasser gab. Auf wessen Seite liegt das Richtige? Schaffgotsch gibt an, dass das Seignettesalz bei + 100° nicht mehr als 18,87 Proc. Wasser verliere, was 6 Atome ausmacht.

Das *Doppelsalz von Kali und Ammoniumoxyd* enthält 1 Atom Krystallwasser. In gelinder Wärme geht das Ammoniumoxyd in Gestalt von Wasser und Ammoniak daraus weg und saures weinsaures Kali bleibt zurück. Mitscherlich (a. a. O.) gibt an, dass dieses Doppelsalz 8 Atome Wasser enthalte, und Dumas, dass dasselbe bei + 140° 1 Atom Ammoniak = 12,4 Proc. verliere.

Das *Kupfersalz* enthält 3 Atome Krystallwasser.

Weinsaure Doppelsalze mit Antimonoxyd.

Die *Doppelsalze* von Kali, Natron und Ammoniak mit Antimonoxyd enthalten nach Dumas's und Piria's oft wiederholten Versuchen nur ein Atom Krystallwasser, welches nicht bei + 100° weggeht. Früher hat man 2 Atome Wasser darin angenommen.

Das *Barytdoppelsalz* scheint auf 2 Atome Salz 5 Atome Wasser zu enthalten; bei + 100° verliert es 8,2 Proc., welche 4 Atome ausmachen. Aber dann ist es zur Hälfte metamorphosirt, so

dass es beim neuen Erhitzen bis zur völligen Metamorphose nur 1 Atom noch verliert.

Die *Salze von Blei und von Silber* sind wasserfrei.

Buchner d. J.*) hat einige von den Doppelsalzen der Weinsäure untersucht.

Weinsaures Antimonoxyd - Ammoniumoxyd schiesst in schönen und regelmässigen Krystallen an, die von v. Kobell**) beschrieben und vollkommen isomorph mit den Krystallen des Kalidoppelsalzes gefunden worden sind, und welche also eine damit analoge Zusammensetzung haben müssen.

Das Salz beginnt nicht eher zu krystallisiren, als bis die Lösung zur Dicke einer Gelée gekommen ist. Versucht man dann, wenn sich einige Krystalle gebildet haben, diese herauszunehmen, so schlägt sich ein Theil des Salzes pulverförmig nieder, und das Liquidum wird dadurch dünnflüssig. In der Luft wird dieses Salz trübe und porcellanähnlich, und verliert bei + 100° 5,4 Proc. Wasser. Darüber verliert es Ammoniak. Das Salz wurde mit aller Genauigkeit analysirt und gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Weinsäure	40,34	2	40,27
Ammoniumoxyd	7,65	1	7,92
Antimonoxyd	46,60	1	46,36
Wasser	5,41	2	5,45

Da dies um ein Atom Wasser von dem ab-

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVIII, 320.

**) Gel. Anz. d. k. bayerischen Acad. d. Wissensch. 1842. No. 165 u. 166.

weicht, was Dumas und Piria angegeben haben, so hat einer von ihnen eine fehlerhafte Analyse gemacht. Aber wer? Ist der Fehler auf des Letzteren Seite, so gilt er auch für das Kalisalz. Nachdem ich jetzt die abweichenden Resultate mehrerer Chemiker von denen von Dumas und Piria angeführt habe, so wäre es wohl der Mühe werth, eine Prüfung anzustellen, um zu erfahren, auf wen man sich am meisten verlassen kann. Das *Natrondoppelsalz* bildet eine unregelmässige Salzmasse. Das *Lithiondoppelsalz* gibt eine durchsichtige Gelée, aus der sich nach längerer Zeit prismatische Krystalle absetzen.

Weinsaures Wismuthoxydkali wird in Gestalt einer weissen, krystallinischen Kruste erhalten.

Die weinsauren Doppelsalze von Ammoniumoxyd mit Chromoxyd, Eisenoxyd und mit Thonerde sind amorph.

Saures weinsaures Kali mit Arseniksäure.

Pelouze*) hat eine unerwartete Verbindung von Arseniksäure und zweifach weinsaurem Kali hervorgebracht, worin die erstere das Antimonoxyd in den vorhergehenden Doppelsalzen ersetzt. Man löst 1 Theil Arseniksäure in 5 bis 6 Th. Wasser auf, vermischt die Lösung mit weniger als der einem Atomgewicht der Säure entsprechenden Quantität sauren weinsauren Kalis und erhitzt sie zum Sieden. Beim Erkalten schlägt sich dann die Verbindung in Gestalt eines krystallinischen Pulvers nieder. Am besten ist es jedoch Alkohol zuzusetzen, wodurch das Salz gefällt wird, dasselbe dann mit Alkohol zu waschen und

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 63.

in freier Luft zu trocknen. Es ist ein nicht selten krystallinisches Pulver, das sich leicht in Wasser löst, aber darin bald nachher zersetzt wird unter Abscheidung von saurem weinsauren Kali. Bei einem Ueberschuss von Antimoniksäure findet dies nicht statt. Es besteht aus $\dot{K}\bar{T} + \dddot{A}a\bar{T} + 5\dot{H}$. Bei + 130° verliert es die 5 Atome Wasser, und gibt darauf in höherer Temperatur nicht eher wieder Wasser ab, als bis es ganz zersetzt wird, so dass es also nicht die Metamorphose der Antimonoxydsalze zeigt.

Weinsaures Silberoxyd mit Ammoniak u. mit Chlor.

Erdmann*) hat gefunden, dass wenn man trocknes Ammoniakgas bei + 70° über weinsaures Silberoxyd leitet, sie sich mit Heftigkeit zersetzen unter Bildung von kohlensaurem Ammoniak, welches sich sublimirt mit Schwärzung der Masse. Wasser zieht dann aus dem Rückstande weinsaures Ammoniak und lässt ein schwarzes Pulver zurück, welches aus 92,5 Silber und 7,5 Kohlenstoff besteht, was keinem bestimmten Atomverhältniss entspricht; aber der Rückstand konnte Silberoxydul gemengt mit $Ag\,C^2$ enthalten.

Weinsaures Silberoxyd absorbirt trocknes Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur, unter so starker Erhitzung, dass brenzliche Producte entstehen. (Es ist zu bedauern, dass dieser Versuch nicht so angestellt wurde, dass das Chlor äusserst langsam und in einem künstlich abgekühlten Gefäss darauf wirkte). — Dagegen in Wasser wurde Chlorsilber, Kohlensäuregas und unverändert freie Weinsäure erhalten.

*) Journ. f. pract. Ch. XXV, 405.

Traubensaure Salze.

Fresenius*) hat eine ausführliche Untersuchung über die traubensauren Salze angestellt.

Das *Kalisalz* schiesst bei langsamer Verdunstung in grossen, harten, durchsichtigen, vierseitigen, aber wenig regelmässig gebildeten Krystallen an, die sich nicht in der Luft verändern, aber bei + 100° verwittern und ihren ganzen Wassergehalt, der 13,68 Proc. oder 2 Atome beträgt, verlieren. Das Salz verträgt darauf + 200° ohne Veränderung. 1 Theil Salz löst sich bei + 25° in 0,97 Th. Wasser, aber es ist fast unlöslich in Spiritus. Das *saure Salz* schiesst aus einer im Sieden gesättigten Lösung in kleinen, vierseitigen Tafeln an, wenn die Abkühlung langsam stattfindet, sonst fällt es wie ein Krystallmehl daraus nieder. 1 Theil Salz löst sich bei + 100° in 14,3 Th., bei + 25° in 139 Th. und bei + 19° in 180 Th. Wasser. In Alkohol ist es unlöslich. Es enthält nur das basische Wasseratom.

Das *Natronsalz* krystallisirt leicht in durchsichtigen, vierseitigen Prismen, die dem rhombischen System angehören. Es enthält kein chemisch gebundenes Wasser. 1 Th. Salz löst sich bei + 25° in 2,63 Th. Wasser. In Alkohol ist es unlöslich. Das *saure Salz* schiesst aus einer im Sieden gesättigten Lösung in kleinen, klaren, regelmässigen Krystallen (des 2 und 1 gliedrigen Systems) an, welche glänzende Flächen und gestreifte Verticalflächen haben. Sie enthalten 3 Atome Wasser, welche 14,12 Proc. betragen und von denen bei + 100° 9,41 Proc. weggehen, mit Zurücklassung des basischen Wasseratoms.

---

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 1.

1 Th. Salz löst sich bei + 19° in 11,8 Th. Wasser. Es ist unlöslich in Alkohol.

Das Doppelsalz mit Kali hat Fresenius nicht erhalten; inzwischen gibt Mitscherlich*) an, dass man durch Anwendung eines Ueberschusses von dem Kalisalze, ein Doppelsalz erhält, welches 1 Atom von jeder Basis enthält, aber nicht die Krystallform des Seignettesalzes besitzt.

Das *Ammoniumoxydsalz* schiesst in regulären vierseitigen Prismen (des 2 und 1 gliedrigen Systems) an, aber der grösste Theil davon efflorescirt, verliert Ammoniak in der Luft, ist leicht löslich in Wasser, wenig löslich in Spiritus, und enthält kein Wasser. Das *saure Salz* schlägt sich als ein Krystallmehl nieder, und setzt sich aus einer im Sieden gesättigten Lösung in kleinen Nadeln oder vierseitigen Blättchen (des 2 und 1 gliedrigen Systems) ab, die sich nicht verändern auch bei + 100°. 1 Th. Salz braucht 100 Th. Wasser von + 20 zu seiner Lösung. Das Salz enthält nur das basische Wasseratom. Mit dem Natronsalz bildet es ein Doppelsalz, wenn man das saure Natronsalz mit kaustischem Ammoniak sättigt, und die Flüssigkeit im Exsiccator über ungelöschtem Kalk verdunstet. Es giebt dann harte, grosse, farblose, durchsichtige Krystalle, die vierseitige Tafeln (Platten des 1 und 1 gliedrigen Systems) bilden. Es verwittert in der Luft und verliert Wasser und Ammoniak. Das Salz enthält ein Atom von jeder Base. Mitscherlich**) führt an, dass dieses Salz mit 8 Atomen

*) Poggend. Ann. LVII, 484.

**) Ebendas.

Wasser erhalten wird, und dann isomorph mit dem Seignettesalz und dem entsprechenden weinsauren Ammoniakdoppelsalz ist.

Mit Kali scheint sich kein solches Doppelsalz zu bilden.

Das *Barytsalz* schlägt sich allmälig nieder, wenn man eine Lösung von essigsaurer Baryterde mit Traubensäure vermischt, und es bildet zuletzt eine Masse von kleinen glänzenden Nadeln, welche, gleichwie Dumas von dem weinsauren Salze angegeben hat, aus 2 Atomen Salz und 5 Atomen Wasser bestehen. Es ist fast vollkommen unlöslich in kaltem Wasser und in Essigsäure, und es bedarf 2000 Th. siedenden Wassers, um aufgelöst zu werden. Wird dieses Salz im Sieden gefällt, so bildet es ein weisses, wenig krystallinisches Pulver, welches wasserfrei ist. In einer Lösung von Traubensäure löst es sich mehr, als in Wasser, und das, was sich nachher daraus absetzt, ist neutral. Es bildet keine Doppelsalze mit Kali und mit Natron.

Das *Strontiansalz* ist ein glänzendes, weisses, krystallinisches, in Wasser fast unlösliches Pulver, welches sich wenig in siedendem Wasser, in einer Lösung von Traubensäure und in Essigsäure auflöst. Es enthält 23,66 Proc. oder 4 Atome Wasser, und bildet keine Doppelsalze mit Kali und mit Natron.

Das *Kalksalz* fällt in Gestalt eines weissen, glänzenden Pulvers, oder aus einer sehr verdünnten Lösung in feinen, glänzenden Nadeln nieder. Es enthält 24,5 Proc. oder 4 Atome Krystallwasser. Es bildet kein saures Salz und mit Kali und Natron keine Doppelsalze.

Das *Talkerdesalz* wird erhalten, wenn m
kohlensaure Talkerde in einer siedenden Lö
von Traubensäure auflöst und die Lösung lan
erkalten lässt, wobei das Salz in kleinen reg
mässigen, geraden rhombischen Prismen anschi
Durch rasche Abkühlung oder fortgesetzte V
dunstung fällt es in Gestalt eines weissen P
vers nieder. Es verwittert in trockner Luft
verliert bei + 100° 27,24 Proc. oder 4 A
Krystallwasser, behält aber das 5te zurück, w
ches erst bei + 200° weggeht, ohne dass
das Salz im Uebrigen zersetzt. Der ganze W
sergehalt beträgt 34,25 Procent. — 1 Th.
braucht 120 Th. Wasser von + 19°, um au
löst zu werden, aber weniger von sieden
Es ist unlöslich in Alkohol. Es löst sich
in einer Lösung von Traubensäure, aber aus
ser Lösung schiessen durch Verdunstung ne
les Salz und davon getrennte Krystalle von
Säure an. Sättigt man die sauren Salze al
scher Basis im Sieden mit kohlensaurer Talke
so schiesst daraus während des Erkaltens nur
Talkerdesalz an. Aber wird die Lösung f
während verdunset, so bleiben die Salze mit
ander verbunden, und man erhält einen Sy
der nach dem Erkalten allmälig erstarrt zu ei
formlosen Masse von einem Doppelsalz, aus
Wasser, selbst im Sieden, sehr wenig von d
traubensauren Alkali auszieht.

Das *Manganoxydulsalz* schiesst während d
Verdunstung einer mit Traubensäure gemeng
Lösung von essigsaurem Manganoxydul in klein
gelbweissen Krystallen an, dis in der Luft un
veränderlich sind, auch bei + 100°. Sie lö

sich wenig in kaltem und etwas mehr in siedendem Wasser. Sie enthalten 8,1 Proc. oder 1 Atom Wasser.

Das *Eisenoxydulsalz*, durch doppelte Zersetzung gebildet, fällt als ein rein weisser Niederschlag nieder, färbt sich in der Luft gelb, grün und zuletzt braun. Es ist wenig löslich in Wasser, leichtlöslich sowohl in Säuren als auch in Alkali, selbst in Essigsäure und in Ammoniak. Es schlägt sich nicht durch Säuren aus der alkalischen, auch nicht durch Alkali aus der sauren Lösung nieder.

Das *Eisenoxydsalz*, erhalten durch Auflösung von Eisenoxydhydrat in freier Säure und Abfiltriren von dem dabei gleichzeitig gebildeten basischen Salze, gibt eine braune Auflösung, die zu einer amorphen, braunen Masse eintrocknet, die sich leicht pulverisiren lässt, sich leicht in Wasser löst und nicht durch Alkali gefällt wird. Mit dem Kalisalze gibt es ein Doppelsalz, welches nach der Verdunstung eine schwarzbraune, körnig krystallinische und zerfliessliche Masse ist. Bei seiner Bildung wird ein basisches Salz in Gestalt eines hellgelben, sandigen, schweren Pulvers abgeschieden. Es wird von Traubensäure und leicht von Kali mit braungrüner Farbe aufgelöst, und aus der Lösung setzt sich beim Erhitzen ein braungrüner Niederschlag ab.

Das *Kobaltsalz*, bereitet auf dieselbe Weise wie das Mangansalz, setzt sich in blassrothen Krystallkrusten ab, die sich wenig in kaltem und in siedendem Wasser lösen, wenn nicht Traubensäure zugesetzt wird. Von kaustischem Kali wird es mit schöner veilchenblauer Farbe aufge-

löst und die Lösung erhält sich beim Sie[illegible] aber durch Verdünnung mit Wasser setzt sie [illegible]nen schmutzig blauen Niederschlag ab, wo[illegible] sie wasserklar wird.

Das *Nickelsalz*, auf dieselbe Weise berei[illegible] schiesst in Gruppen von grünen vierseitigen N[illegible]deln an, die in der Luft langsam verwittern, [illegible] sehr rasch bei + 100°. Es löst sich wenig [illegible] Wasser, wenn nicht Traubensäure zugesetzt wi[illegible] Mit grüner Farbe in Kali löslich. Enthält [illegible] Proc. oder 5 Atome Wasser.

Diese beiden Salze verhalten sich zu trau[illegible]saurem Alkali, wie traubensaure Talkerde.

Das *Zinksalz* bildet einen gelatinösen, wei[illegible] zähen Niederschlag, der schwierig auszutrockne[illegible]

Das *Bleisalz* wird aus einer sauren Lösu[illegible] kleinen Krystallnadeln erhalten. Gewöhnlich [illegible] es durch Traubensäure aus essigsaurem Bl[illegible] in Gestalt eines weissen Krystallpulvers ni[illegible] Es löst sich sowohl in Kali als auch in Ammon[illegible]

Das *Kupferoxydsalz*, bereitet wie das Man[illegible]salz, schiesst in kleinen vierseitigen, hellbla[illegible] Nadeln an, die sich wenig in Wasser auflö[illegible] Es enthält 14,5 Proc. oder 2 Atome Wa[illegible] gibt mit Kali ein in Wasser lösliches Doppel[illegible] dessen Lösung blau ist und während ihrer V[illegible]dunstung eine formlose, blaue Salzkruste absetzt, [illegible] nachher schwerlöslich ist, sowohl in kaltem als [illegible] siedendem Wasser, wie das Talkerdedoppelsalz.

Das *Quecksilberoxydulsalz* schlägt sich in Ge[illegible]stalt eines weissen, schweren Pulvers nied[illegible] welches im Sonnenlichte bald graubraun wird.

Das *Chromoxydsalz*, erhalten aus Traube[illegible]säure und Oxydhydrat, bildet eine saure violett[illegible]

Lösung, die nach der Verdunstung eine violette, in Wasser wieder lösliche, krystallinische Masse zurücklässt. Alkohol fällt daraus ein violettes basisches Salz, welches sich beim Trocknen schwärzt, und sich in Wasser erst dann löst, wenn Traubensäure hinzukommt. Mit Kali gibt dieses Salz ein leicht lösliches Doppelsalz, welches nach der Verdunstung eine violett grüne, fast schwarze, amorphe Masse zurücklässt, die sich leicht in Wasser auflöst. Die Lösung wird durch Kali grün, aber vollkommen durch Kalkhydrat ausgefällt.

Fresenius hat ausserdem gefunden, dass die Traubensäure mit Kali und Borsäure, sowie mit Natron und Borsäure, und traubensaures Kali mit Borax Verbindungen bildet, die völlig mit denen übereinstimmen, welche aus Weinsäure erhalten werden. Dagegen fand er, dass keine bestimmte Verbindung aus saurem traubensauren Ammoniak mit arseniger Säure hervorgebracht werden konnte, die der weinsauren entspricht.

Citronensäure

Dumas *) hat in seiner Arbeit über die Weinsäure auch eine neue Theorie über die Zusammensetzung der Citronensäure gegeben, nach welcher diese Säure aus folgenden drei Säuren zusammengesetzt ist, von denen eine jede ihr Atom Basis sättigt, und die also zusammen 1 Atom von einer dreibasischen Säure geben:

Acide oxalique	. .	$C^2 \quad O^3$
Acide acetique	. .	$C^4 H^6 O^3$
Acide oxal-acetique		$\begin{cases} C^4 H^4 O^3 \\ C^2 \quad O^2 \end{cases}$

$$= 12C + 10H + 11O.$$

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 360.

Die von mir gegebene, man kann wohl sagen handgreifliche Ermittelung der Metamorphose der Citrate bei + 200° *), ist für Dumas, als wä[re] sie niemals gegeben.

Bernsteinsäure.

Ich habe in den beiden vorhergehenden Jah[res]resberichten angeführt, dass Talgsäure und Mar[ga]garinsäure durch Salpetersäure in Bernsteinsäu[re] verwandelt werden. Ronalds **) hat gezeig[t], dass sie auch aus weissem Wachs durch sta[rke] Salpetersäure erhalten werden. Die wechsels[ei]tige Einwirkung derselben ist im Anfange se[hr] heftig, aber dann nimmt sie ab und erforde[rt], dass sie mehrere Tage nach einander durch Wärm[e] unterstützt wird. Das Wachs verwandelt sic[h] allmälig in ein Oel, welches auf der Flüssigk[eit] schwimmt und nach dem Erkalten nicht mehr e[r]starrt. Aber auch dieses wird allmälig zerst[ört] und aufgelöst, wenn man Salpetersäure in de[m] Maasse, wie sie zerstört wird, zusetzt. Se[tzt] man das Kochen fort, bis sich kein Stickoxydga[s] mehr entwickelt, so ist alles aufgelöst, und con[-]centrirt man dann die Flüssigkeit stark, so schiess[t] die Bernsteinsäure daraus in reichlicher Meng[e] an. Man lässt dann die saure Mutterlauge, wel[-]che noch Bernsteinsäure aufgelöst enthält, dav[on] abtropfen, und krystallisirt letztere mehrere Mal[e], anfangs durch Auflösen in Salpetersäure und nach[-]her in Wasser.

Die Bernsteinsäure wird auch aus Wallrath erhalten, wie ich bei den Metamorphosen des[-]selben weiter unten anführen werde.

---

*) K. Vet. Akad. Handl. 1838, p. 98. Und Jahresber. 1840, S. 354.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 356.

Im Allgemeinen ist es sehr schwierig, Benzoësäure und Zimmetsäure zu unterscheiden, wenn man sie nicht einer Analyse unterwirft. Erdmann und Marchand *) geben folgende sehr leichte Methode an: Man vermischt die Säure, welche untersucht werden soll, mit einer Lösung von Chromsäure, die nach Fritzsche's Methode bereitet worden ist, (oder auch mit einem Gemenge von Schwefelsäure mit Kalibichromat), und destillirt. Aus Zimmetsäure erhält man Bittermandelöl, welches mit dem Wasser überdestillirt; aus Benzoësäure erhält man dagegen keine Spur davon.

Unterscheidung der Benzoësäure von Zimmetsäure.

Louis Lucian Bonaparte **) bereitet die Valeriansäure aus der Valerianwurzel auf folgende Weise: 50 Pfund der zerschnittenen feineren Wurzel werden wohl zerstossen und mit 400 Pfund Regenwasser (kohlensaure Erdsalze dürfen in dem angewandten Wasser nicht aufgelöst sein) destillirt, bis ungefähr 300 Pfund überdestillirt sind, oder so lange das Uebergehende noch freie Säure enthält. Das gleichzeitig dabei übergehende Oel enthält nur einen geringen Theil von der Säure, und dieselbe ist grösstentheils in dem übergegangenen Wasser aufgelöst. Das Oel wird abgeschieden und mit Kalkmilch geschüttelt, welche die Säure auszieht. Die von dem Oel abgeschiedene Kalkmilch wird zur Sättigung des destillirten Wassers angewandt, dem man dann noch mehr Kalkmilch zusetzt, bis die Flüssigkeit vollkommen gesättigt worden ist, worauf man sie

Valeriansäure.

*) Journ. f. pract. Chem. XXVI, 497.

**) Journ. de Ch. Med. VIII, 676.

filtrirt und verdunstet. Der kohlensaure Kal
welcher sich dabei absetzt, und welcher sich
der überschüssigen Kalkerde durch Anzieh
von Kohlensäure aus der Luft bildet, wird ab
schieden, und wenn die Flüssigkeit zuletzt
concentrirt geworden ist, dass sich eine Salzh
darauf zeigt, so giesst man sie in eine Fla
und vermischt sie darin mit Salpetersäure, wel
frei von salpetriger Säure sein muss. Nach
die Salpetersäure in einigem Ueberschuss hinz
gekommen ist, wird die Flasche verschlossen
wohl umgeschüttelt. Die Valeriansäure schei
sich dann in Gestalt eines Oels ab, welches
der Kalksalzlösung schwimmt, die saure, va
riansaure Kalkerde enthalten würde, wenn nic
die Salpetersäure im Ueberschuss zugesetzt w
den wäre. Die abgeschiedene Säure wird
gelinder Wärme in einer tubulirten Retorte
eingesetztem Thermometer destillirt, und die V
lage gewechselt, wenn der Siedepunkt unver
derlich geworden ist, indem das, was nun üb
geht, reine Valeriansäure ist. Die Säure hat na
Bonaparte's Versuchen ihren Siedepunkt be
+ 176° und sie erstarrt nicht bei — 15°, ganz
wie Dumas von der künstlichen angegeben h
(Jahresber. 1842, S. 281). Er hat bemerkt, da
wenn man Lösungen von valeriansauren Salz
in Wasser entweder mit Valeriansäure oder m
weniger von einer stärkeren Säure, als zur Sä
tigung der Base erforderlich ist, versetzt und
schüttelt, sich ein saures Salz in Gestalt eine
Oels abscheidet. Ausserdem hat er einige Salz
von dieser Säure beschrieben:

Das *Barytsalz*, von dem Trommsdorff angege-

hat, dass es in Prismen krystallisire und in Luft unveränderlich sei, konnte Bonaparte krystallisirt erhalten, sondern die syrupdicke ung desselben trocknete zu einer farblosen, ähnlichen Masse ein, wodurch sich also auch mas's Angabe bestätigt. Bei der trocknen stillation lässt es kohlensaure Baryterde zurück, liefert ein flüchtiges Oel, welches Valeron dürfte.

Das *Cadmiumoxydsalz* entsteht schwer aus dem lensauren Salz und einer Lösung der Säure in sser. Beim Verdunsten schiesst es in Schuppen die denen der Borsäure ähnlich sind, und sich wohl in Wasser als auch in Alkohol auflösen.

Das *Uranoxydsalz* trocknet zu einem gelben, chsichtigen Firniss ein. In Wasser aufgelöst dem directen Einfluss des Sonnenlichts ausetzt, wird es zu Oxydulsalz reducirt, und nn die Säure im Ueberschuss vorhanden ist, schlägt sich unter Entwickelung von Gasblasen ins Violette sich ziehender öläbnlicher Körper der, der ein saures Salz von dem Oxydul ist.

Das *Silberoxydsalz* ist schwerlöslich in kaltem Wasser, aber leichter löslich in siedendem, benders wenn dieses Valeriansäure aufgelöst entlt, und schiesst daraus beim Erkalten in Schupn an, die der Borsäure ähnlich sind, welche h aber mit erstaunlicher Leichtigkeit durch das ringste Licht dunkler färben.

Ich erwähnte im letzten Jahresber., S. 401, Gerhardt's Angabe, dass Indigo, wenn man n durch Schmelzen mit Kalihydrat zersetzt, Valeriansäure liefere. Dies ist von Winckler*)

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVIII, 70.

geprüft worden, welcher gefunden hat, dass hi-
durch eine Säure gebildet wird, die im Geruch gro-
Aehnlichkeit mit der Valeriansäure hat, die si
aber durch ihre Eigenschaften davon untersch-
det. Er fand, dass Lycopodium, wenn man
genau nach derselben Vorschrift, welche G-
hardt für den Indigo gegeben hat, mit Kali-
drat behandelt, dieselbe Säure gibt, welche
durch Destillation der Lösung des Kalisalzes
Schwefelsäure erhält. Die so erhaltenen Säur-
hervorgebracht sowohl mit Lycopodium als a-
mit Indigo, haben viele äussere Aehnlichkeit
der Valeriansäure, auch im Geruch; aber sie
sitzen einen Nebengeruch, den die letztere ni-
hat. — Er hat daher das Barytsalz und das S-
bersalz von der echten Valeriansäure mit den-
ben Salzen von der auf die jetzt angeführte W-
bereiteten Säuren verglichen. Die beiden letzte-
sind identisch, aber sie sind nicht Valeriansäu-
Valeriansaurer Baryt hat einen bestimmt süsslich-
Geschmack und den Geruch der Säure. Dersel-
wird augenblicklich durch salpetersaures Silbe-
oxyd gefällt. Das Barytsalz der beiden ander-
Säuren schmeckt salzig und zusammenziehen-
und es wird nicht durch salpetersaures Silberox-
gefällt; aber nach einer Weile fällt reducir-
Silber daraus nieder, was augenblicklich statt-
det, wenn die Flüssigkeit vorher erhitzt worden

Valeriansäure aus den Wurzeln von Athamanta Oreoselinum.

Dagegen fand er, dass die Wurzeln von Atha-
manta Oreoselinum einen Körper enthalten, dessen
Ausziehung und Eigenschaften weiter unten be-
schrieben werden sollen, der durch Behandlung
mit concentrirter Schwefelsäure und besonders
mit Kalihydrat auf die oben angeführte Weise

wahre Valeriansäure in bedeutender Menge hervorbringt.

Buchner d. J.*) hat in der Wurzel von Angelica Archangelica eine neue Säure gefunden, die er *Angelicasäure* nennt, und welche in ihren Eigenschaften Aehnlichkeit mit der Valeriansäure hat. Man zieht die Wurzel mit Alkohol aus, destillirt den Alkohol wieder ab, bis sich der Rückstand zuletzt in zwei Liquida theilt, von denen das obere dick und harzartig ist, und das untere in Wasser lösliche Bestandtheile enthält. Das obere, der von Bucholz und Brandes früher dargestellte Angelicabalsam, wird abgenommen und mit Wasser gewaschen, dann mit einer Lösung von kaustischem Kali vermischt und destillirt, wobei ein flüchtiges Oel übergeht. Die Lösung in Kali enthält neben anderen Stoffen, deren Abscheidung weiter unten beim Angelicin angeführt werden soll, die Angelicasäure aufgelöst. Wird darin das Alkali mit Schwefelsäure, die in einem kleinen Ueberschuss zugesetzt wird, gesättigt und das Gemenge destillirt, so geht die Säure mit dem Wasser über, theils in Gestalt von öläbnlichen Tropfen, und theils in dem Wasser aufgelöst. Das Destillat wird mit kohlensaurem Kali gesättigt, zur Trockne verdunstet und das Kalisalz mit concentrirter Phosphorsäure destillirt, wobei die Angelicasäure rein übergeht.

Angelicasäure.

Sie besitzt folgende Eigenschaften: Sie ist ein farbloses, ölartiges Liquidum, welches einige wenige Grade über 0° in grossen gestreiften Prismen anschiesst, die zuweilen einzeln anschiessen,

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVI, 163.

zuweilen von einem gemeinschaftlichen Mitt
punkte ausgehen, die aber wieder in den ö
gen Zustand zurückkehren, wenn sich die T
peratur erhöht. Sie riecht stark nach Valer
säure und gleichzeitig auch nach Essigsä
schmeckt scharf beissend sauer, ist bis zu ei
gewissen Grade in Wasser löslich, gibt le
lösliche Salze mit Alkalien und alkalischen Er
deren Lösungen durch salpetersaures Silber
und Bleioxyd weisse, in Wasser etwas lös
Niederschläge geben. Das Silbersalz schw
sich bald nachher und verwandelt sich in r
cirtes Silber. Kupferoxydsalze geben einen h
blauen, in mehr Wasser löslichen Niedersch
der bald nachher grau wird. Quecksilberchl
schlägt nichts nieder. Mit Eisenoxydsalzen w
ein fleischrother Niederschlag erhalten, der s
nicht beim Waschen auflöst, was mit dem d
ler gefärbten Niederschlag, welchen valerians
Salze geben, der Fall ist.

Die Angelicawurzel liefert bei der Destillat
mit Wasser ein flüchtiges Oel, welches ein we
von der Säure enthält, aber das Wasser ist ni
sauer. — Vielleicht besteht die leichteste Ber
tungsmethode dieser Säure darin, dass man
Wurzel mit Wasser, dem Schwefelsäure z
setzt worden ist, destillirt, wodurch die Sä
welche wahrscheinlich darin mit Basen ver
den ist, frei wird und dann übergeht. So
sie aber ein Metamorphosenproduct der Einw
kung des Kalis auf den Angelicabalsam sein,
würde sie auf diese Weise nicht erhalten we
den können, was wohl verdiente ausgemittelt zu
werden.

Eigenthümliche Säure in Ruta graveolens.

Kümmel*) hat die frische Garten-Raute analysirt und darin eine eigenthümliche, krystallisirende Säure gefunden, die in der Pflanze mit Kalkerde zu einem in Wasser löslichen Salz verbunden zu sein scheint. Die frische blühende Pflanze wird zerstampft und ausgepresst, der gepresste Kuchen noch einmal mit Wasser zerstampft und wieder ausgepresst. Das Liquidum wird gekocht und bis zur Abscheidung des Satzmehls verdunstet, dann filtrirt, mit einer Lösung von Bleizucker gefällt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff oder am besten durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt, und das Liquidum hinreichend verdunstet, worauf die Säure daraus in Krystallen angeschossen erhalten wird. Als Charactere dieser Säure werden angeführt, dass sie nicht flüchtig ist, sondern dass sie sich beim Erhitzen zersetzt unter Ausstossung des Geruchs der Raute und unter Zurücklassung einer lockeren, schwer verbrennbaren Kohle, und dass das Kalksalz dieser Säure eine Lösung von Eisenchlorid dunkelgrün färbt, ohne einen Niederschlag zu bewirken.

Chinovasäure.

Bekanntlich haben Pelletier und Caventon aus der sogenannten China nova eine eigenthümliche Säure dargestellt, die sie Chinovasäure nannten, und Winckler hat aus derselben Rinde einen eigenthümlichen bitteren Körper abgeschieden, den derselbe Chinovabitter nannte. Winckler**) hat nun angegeben, dass diese bittere Substanz ein saurer Körper sei, der sich mit Alka-

*) Archiv d. Pharm. XXXI, 166.

**) Pharmac. Centralbl. 1842, S. 635.

lien vereinigt zu löslichen Salzen, die sehr ter schmecken, und der mit Erden und Me oxyden schwer lösliche Salze bildet. Das Sil salz besteht aus 78,17 Säure und 21,85 Sil oxyd, wonach das Atom der Säure 5193,2 w Dieser Körper ist aufs Neue bei Wöhler*) Schnedermann untersucht worden, wo sich ergeben hat, dass Chinovabitter und Chi vasäure einerlei Körper sind. Er wurde auf gende Weise bereitet: die Rinde wurde im Sie mit Kalkmilch ausgezogen und aus der filtri Lösung die Säure durch Salzsäure niedergesc gen. Dann wurde die Säure in Ammoniak a gelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle behand um sie zu entfärben, die Säure wieder du Salzsäure niedergeschlagen, und dies mehrere M wiederholt, bis sie fast farblos geworden w Zuletzt wurde sie in Alkohol aufgelöst und d aus durch Wasser wieder gefällt, und dies m rere Male wiederholt, bis sie völlig farblos er ten wurde. Nach dem Trocknen bildet sie g miähnliche Stücke, die sich leicht zu einem w weissen Pulver zerreiben lassen, welches ei intensiv bitteren Geschmack hat. Sie ist fast löslich in Wasser, löst sich beim gelinden wärmen leicht in Alkohol und in Aether, wird aus diesen Lösungen durch Wasser grossen weissen Flocken gefällt. Nach der V dunstung des Lösungsmittels bleibt sie in Ge einer weissen, gesprungenen Masse zurück, wo selbst unter dem Mikroscope keine Merkmahle v Krystallisation entdeckt werden können. In Sa

*) Gött. Gel. Anzeigen, 25. Febr. 1843, S. 305.

re ist sie ungefähr eben so unlöslich wie in
sser. Sie enthält kein anderes chemisch ge-
denes Wasser, wie das Wasseratom, welches
Base darin ist.

Die freie Säure wurde zusammengesetzt ge-
den aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	67,78	38	67,71
Wasserstoff	8,98	60	8,79
Sauerstoff	23,34	10	23,50

Das Kupferoxydsalz wurde zusammengesetzt
nden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,95	38	62,12
Wasserstoff	7,97	58	7,80
Sauerstoff	19,31	9	19,40
Kupferoxyd	10,77	1	10,68

Die Säure ist also $= \dot{H} + C^{38} H^{58} O^{9}$, und im
Kupfersalze ist das Wasseratom der wasser-
gen Säure durch 1 Atom Kupferoxyd ersetzt.
ngewicht = 4144,35.

Das Kupfersalz schlägt sich aus einer Lösung
essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol nieder,
n eine Lösung der Säure in Alkohol in die-
e getropft wird; es hat eine hellblaue Farbe
ist nach dem Trocknen bei + 100° wasserfrei.
Fällt man eine Lösung von essigsaurem Blei-
d in Alkohol mit der Lösung der Säure in
hol, so erhält man zuerst einen geringen pul-
förmigen Niederschlag und nachher scheidet
eine geléeartige Masse ab, die ein Doppel-
von $\dot{P}b\bar{A} + 2(\dot{P}b + C^{38} H^{58} O^{9})$ ist.

Die Salze mit Alkalien und alkalischen Erden
d leicht löslich in Wasser und in Alkohol, sie

schmecken sehr bitter, sind amorph und reagiren schwach alkalisch. Die Säure wird daraus durch andere Säuren, selbst durch Kohlensäure, vollkommen niedergeschlagen. Pelletier und Caventou, welche diese Säure für eine Art fetter Säure hielten, untersuchten hauptsächlich das Talkerdesalz derselben, welches sich während der Verdunstung auf der Oberfläche absetzt in Gestalt einer fettähnlichen Haut, und wurden wahrscheinlich dadurch zu dieser Meinung verleitet, da sie niemals die Säure oder deren Salze geschmeckt zu haben scheinen.

Chinasäure, Verwandlung derselben durch Erhitzung.

Wöhler*) hat die Veränderungen untersucht, welche die Chinasäure erleidet, wenn man sie in gelinder Hitze überdestillirt. Die zur Hälfte festen und zur Hälfte flüssigen Destillationsproducte bestehen aus Benzoësäure, Spireasäure, Runge's Carbolsäure, und aus einem neutralen krystallisirenden Körper, der in farblosen, sechsseitigen Prismen anschiesst, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind. Er reducirt leicht diejenigen Körper, welche ihren Sauerstoff nicht sehr stark gebunden enthalten, z. B. Eisenoxydsalze, salpetersaures Silberoxyd, chromsaures Kali. Vermischt man seine Lösung mit Eisenchlorid, so färbt sie sich sogleich schwarzroth, und setzt nach einigen Augenblicken eine Menge prachtvoll grüner, metallisch glänzender Krystallnadeln ab, deren Farbe und Glanz den Flügeln der spanischen Fliegen ähnlich sind. Die Krystalle werden auch von kleinen Quantitäten linienlang, und man erhält sie leicht zolllang. Sie sind fast un-

*) Privatim mitgetheilt.

lich in Wasser, aber sie lösen sich in Alko-
l mit rother Farbe auf und schiessen daraus
eder in grünen Prismen an.

Durch gelindes Erhitzen wird dieser Körper
setzt in Chinon (Jahresber. 1840, S. 407, wel-
es sich sublimirt, und in eine in Wasser lös-
he Substanz, die zurückbleibt.

Wird die Lösung des grünen Körpers mit
ffen gemengt, welche Neigung haben zu redu-
en, z. B. mit schwefliger Säure oder Zinn-
lorür, und dann verdunstet, so erhält man ihn
eder in farblosen, sechsseitigen Prismen kry-
llisirt.

Man erhält sowohl den grünen als auch den
losen Körper aus Chinon, wenn man dessen
sung mit schwefliger Säure oder Zinnchlorür
setzt. Je nach einem ungleichen Zusatz erhält
n dann den einen oder anderen, oder beide
mengt. Diese Bereitungsweise ist die vortheil-
teste. Das Chinon liefert sie auch mit krystal-
irtem Eisenvitriol oder mit ein wenig Salzsäure
d Zink, aber langsamer Man bereitet sie am
sten aus Chinon, indem man dasselbe mit Was-
r mengt und schweflige Säure bis zur völligen
duction einleitet, worauf es dann nach der
rdunstung bis zur Krystallisation farblos an-
iesst, während Schwefelsäure in der Mutter-
ge zurückbleibt, ohne auf die Krystalle ein-
wirken. Wird dann eine Lösung davon in
asser mit einer Lösung von Chinon gemengt,
entstehen aus beiden augenblicklich die grünen
rystalle. Auch reducirt sich Alloxantin zu Al-
oxan durch Chinon, welches sich dadurch in den
grünen Körper verwandelt.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Chinon, so wird die Flüssigkeit zuerst roth, dann trübe, und zuletzt scheidet sich eine Menge von einem dunklen flockigen Körper ab, der nach dem Trocknen eine lockere, dunkelgrüne Masse bildet, welche schwach mercaptanähnlich riecht, sich in Alkohol mit tief gelbrother Farbe löst und nach der Verdunstung desselben als eine amorphe, schwarzgrüne, glänzende Masse zurückbleibt. Er enthält über 19 Proc. Schwefel. Aus der Flüssigkeit, welche dieses organische Oxysulfuret abgesetzt hat, wird durch Verdunstung noch ein anderes farbloses Sulfuret erhalten, welches krystallisirt, aber leicht veränderlich ist. In der Auflösung von diesem bewirkt Eisenchlorid einen hellbraunen, dem Eisenoxyd ähnlichen Niederschlag, der in Alkohol mit rothgelber Farbe löslich ist und von dem es scheint, dass er krystallisirt erhalten werden kann. Derselbe dürfte auch ein Oxysulfuret sein.

Tellurwasserstoff schlägt aus einer Lösung von Chinon Tellur nieder und reducirt das Chinon zu dem farblosen krystallisirenden Körper.

Bei diesen eben angeführten Veränderungen des Chinons ändert sich das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff nicht, sondern sie geschehen durch Additionen und Subtractionen von Wasserstoff nach folgendem Schema:

Chinon	$C^{15}H^{10}O^{5}$
Die grünen Krystalle . .	$C^{15}H^{12}O^{5}$
Die farblosen Krystalle .	$C^{15}H^{14}O^{5}$
Das olivengrüne Oxysulfuret	$C^{15}H^{12}S^{2}O^{5}$ (?)

Wird das Chinon durch Schwefelwasserstoff in einer siedenden Lösung zersetzt, so entsteht

ein blassgelber, pulverförmiger Niederschlag, der ein leicht schmelzbarer und in Alkohol und Aether leicht löslicher Körper ist, welcher aus $C^{15}H^{12}S^{5}O^{4}$ zu bestehen scheint. Die Flüssigkeit enthält ein anderes, noch nicht untersuchtes Metamorphosen-Product.

Die grünen Krystalle $= C^{15}H^{12}O^{5}$ theilen sich beim Erhitzen in Chinon, $C^{15}H^{10}O^{5}$, und in den farblosen krystallisirenden Körper $= C^{15}H^{14}O^{6}$.

Das Chinon löst sich in concentrirter Salzsäure farblos auf und die Lösung gibt beim Verdunsten Krystalle von einem chlorhaltigen Körper, der leicht schmilzt, sich wie Benzoësäure sublimirt, von Wasser, Alkohol und Aether aufgelöst wird, süsslich und etwas scharf schmeckt, und einen schwachen Geruch besitzt.

Mangel an Chinasäure hat bis jetzt die weitere Entwickelung der Versuche verhindert.

Opiansäure.

Wöhler*) und Liebig haben als Metamorphosen-Product vom Narkotin eine neue vegetabilische Säure hervorgebracht, die sie *Opiansäure* nennen.

Man löst Narkotin in einem grossen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure, setzt fein geriebenen Braunstein hinzu und kocht, wodurch die Lösung unter Entwickelung von Kohlensäuregas gelb wird. Das Kochen wird fortgesetzt, bis sich kein Kohlensäuregas mehr entwickelt, und dann die Lösung noch siedend heiss filtrirt, worauf sie beim Erkalten zu einer Masse von feinen gelben Nadeln erstarrt, die man abtropfen lässt, ein Paar Mal mit kaltem Wasser abwäscht, stark

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLIV, 126.

auspresst, wieder in siedendem Wasser aufl[illegible] die Lösung mit guter Thierkohle behandelt, [illegible] die gelbe Farbe wegzunehmen, siedend fil[illegible] und krystallisiren lässt.

Sie bildet sehr feine, seideglänzende, farb[illegible] Prismen, deren Form sich nicht genauer best[illegible] men lässt. Sie schmeckt bitter säuerlich, [illegible] röthet Lackmus. Sie schmilzt zu einem öla[illegible] chen Liquidum und erstarrt krystallinisch, [illegible] der Schmelzpunkt nicht überschritten wird. [illegible] stärkerer Erhitzung erstarrt sie amorph. In [illegible] Luft erhitzt gibt sie denselben aromatischen [illegible] ruch wie Narkotin, fängt leicht Feuer und br[illegible] mit leuchtender russender Flamme. Sie sch[illegible] nicht flüchtig zu sein, aber sie geht bei der [illegible] stillation dadurch über, dass sie am Glase [illegible] aufkriecht. Sie ist wenig löslich in kaltem [illegible] ser, aber in siedendem so auflöslich, dass [illegible] Lösung beim Erkalten wie die von Benzoë[illegible] erstarrt. Sie löst sich auch in Alkohol. Ent[illegible] keinen Stickstoff, treibt Kohlensäure aus, [illegible] gibt mit allen Basen lösliche Salze. Die S[illegible] von Blei und Silber schiessen in dünnen g[illegible] zenden Prismen und Blättern an.

Neue Säure aus Zucker.

Malaguti *) hat angegeben, dass wenn [illegible] Stärkezucker mit einer Lösung von essigsa[illegible] Kupferoxyd zwischen + 80° und + 100° erh[illegible] so dass Kupferoxydul niedergeschlagen wird, [illegible] Kohlensäure entwickelt und aus den Bestand[illegible] len des Zuckers eine neue Säure bildet, wel[illegible] durch Alkohol und essigsaures Bleioxyd au[illegible] fällt werden kann, wodurch man 1 Atom [illegible]

*) L'institut, Nr. 450, p. 279.

ser Säure mit 3 Atomen Bleioxyd verbunden hält. Die wasserfreie Säure soll aus $C^8H^6O^9$ stehen. Sie hat also eine andere Zusammenzung, wie Mulder's Glucinsäure (Jahresber. 21, S. 451).

Fette Säuren.

Dumas *) hat darzulegen gesucht, dass in den isten fetten Säuren, so wie in der Essigsäure d Ameisensäure, das Radical eine solche Zusammensetzung habe, dass es gerade Multipla von H² ausmache. Um dies zu beweisen, fügt er Atom von dem basischen Wasser hinzu. Ich re nicht seine 13 Beispiele an, weil wenn das ische Wasser gegen eine andere Basis ausgechselt wird, die Säure fortfährt zu existiren, Multipla aber dann in keinem einzigen Fall treffen, weil immer 1 Aequivalent Wasserstoff lt, wodurch die Aufstellung darlegt, dass der hluss nur scheinbar richtig ist, und mit blossen heintheorien ist der Wissenschaft nicht gedient.

Vegetabilische Salzbasen.

Gerhardt **) hat die Zusammensetzung verhiedener vegetabilischer Salzbasen einer Revin unterworfen.

Chinin und Cinchonin.

Er hat gefunden, dass das Doppelsalz, welches sich durch Vermischung einer etwas sauren sung von salzsaurem Chinin mit Platinchlorid det, zuerst hellgelb und flockig ist, aber durch schütteln orangegelb und körnig wird, eine bachtung, die schon Liebig (Jahresber. 1840, 419) gemacht hat, der aber diese Niederschläge zwei verschiedene betrachtete, die sich beim schütteln mengen, sich aber durch einen Zu-

*) Compt. Rend. 1842, 2e Ser. 935.

**) Journ. f. pract. Ch. XXVIII, 65.

satz von Salzsäure in den orangegelben allein um-
wandeln.

Dieses Doppelsalz enthält nach Gerhardt
chemisch gebundenes Wasser, welches dasselbe
nicht bei $+100^0$ verliert; welches aber bei $+1$
weggeht und auf 2,4 Procent oder auf 2 Atome
steigt. Er hat bei 4 Versuchen mit dem in einer
Temperatur von $+100^0$ getrockneten Platinsalz
26,04, 26,19, 26,29 und 26,51 Platin, und
2 Versuchen 31,34 Kohlenstoff und 3,98 und 4,
Wasserstoff erhalten, was nach seiner Rechnung
mit der Formel $C^{40}H^{48}N^4O^4 + 2HCl + Pt$
$+ 2\dot{H}$ übereinstimmt. Betrachtet man diese For-
mel genauer, so zeigt es sich, dass das Chinin
genommen zu $C^{40}H^{48}N^4O^4$ (welche auch die v.
Regnault dafür gegebene Formel ist, Jahresb.
1840, S. 415), zwei Aequivalente Salzsäure sät-
tigt, d. h. 2 Aequivalente Chlorammonium bil-
die sich mit nur 1 Atom Platinchlorid vereinig.
Dies ist allerdings kein gewöhnliches Verhältniss
aber es beweist doch meiner Meinung nach, d.
Liebigs Ansicht, nach welcher das Chinin
$= C^{20}H^{24}N^2O^2$ oder $= C^{20}H^{18}O^2 + NH^3$ i.
die richtige ist. Das Verhältniss klärt sich durch
das Doppelsalz des Cinchonins auf, welches a.
$C^{20}H^{18}O + NH^4Cl + PtCl^2$ besteht, woraus m.
einsieht, dass sich zwei Atome salzsaures Chinin
mit 1 Atom Platinchlorid vereinigen, aber d.
das Cinchoninsalz aus gleichen Atomen zusam-
mengesetzt ist.

Bereitung des Chinins.

Calvert*) hat darauf aufmerksam gemacht,
dass sich das Chinin in Kalkwasser oder Kalk-

*) Journ. de Ch. et de Pharm. II, 388.

milch auflöst, wodurch man die Basen aus der verdünnten Salzsäure, nachdem damit die Chinarinde ausgezogen worden ist, gewöhnlich niederzuschlagen pflegt. Er schlägt deshalb vor, die Salzsäure beinahe mit kohlensaurem Natron zu sättigen, und die Basen nach dem Austreiben der Kohlensäure mit kaustischem Natron, welches kaum eine Spur davon auflöst, zu fällen. Man gewinne dadurch im Werth eine bedeutend grössere Menge an Chinin, als die grösseren Kosten des Fällungsmittels ausmachen.

Das Chinin löst sich bemerkbar nicht allein in Kalkwasser oder in Kalkmilch auf, sondern auch in einer Lösung von Chlorcalium, während Cinchonin darin ganz unlöslich ist. Zur Entdeckung einer Verfälschung des schwefelsauren Chinins mit schwefelsaurem Cinchonin, welche häufig vorkommen soll, schlägt er deshalb vor, eine kleine Quantität von dem Salz in Wasser zu lösen, und die Lösung mit ihrer mehrfachen Volummenge Kalkwassers zu mischen. Reines Chinin wird niedergeschlagen, aber wieder aufgelöst; eingemengtes Cinchonin bildet einen permanenten Niederschlag, der sich auch nicht in einem neuen Zusatz von Kalkwasser wieder auflöst. Anstatt des Kalkwassers kann auch sowohl verdünntes kaustisches als auch kohlensaures Ammoniak angewendet werden.

Chininsalze.

L. L. Bonaparte*) hat einige Salze vom Chinin und Cinchonin beschrieben.

Ameisensaures Chinin schiesst leicht in Kry-

*) Journ. de Ch. Med. VIII, 605.

stallen an, die dem schwefelsauren Salze äh[illegible]
sind, und sich ziemlich leicht in Wasser lös[illegible]

Valeriansaures Chinin wird am besten dad[illegible]
bereitet, dass man die Auflösung der Base in A[illegible]
kohol mit einer Lösung der Säure in Wasser [illegible]
tigt und die Flüssigkeit der freiwilligen Ver[illegible]
stung überlässt. Es krystallisirt in Octaëdern [illegible]
rectangulärer Basis, an denen zwei Seiten [illegible]
grösser sind, wie die anderen. Durch Abküh[illegible]
schiesst es unregelmässiger an. Es riecht [illegible]
Valeriansäure, ist nicht sehr löslich in Wa[illegible]
leichtlöslich in Alkohol, und unlöslich in Ae[illegible]
in welchem es jedoch sehr anschwillt. Wird [illegible]
Lösung dieses Salzes im Sieden verdunstet, [illegible]
scheidet sich dasselbe in Gestalt von braunen, [illegible]
ähnlichen Tropfen ab, welche nachher in Wa[illegible]
weniger löslich sind. Bonaparte hat es [illegible]
Heilmittel geprüft, und rühmt die Wirksam[illegible]
desselben.

Milchsaures Chinin schiesst während frei[illegible]
liger Verdunstung in seideglänzenden, platten [illegible]
deln an, welche dem schwefelsauren Salz äh[illegible]
sind, die aber viel leichter löslich sind, wie [illegible]
ses. Es wird von den Chininsalzen als das wi[illegible]
samste gegen intermittirende Fieber gerühmt.

Nitropikrinsaures Chinin fällt, wenn es d[illegible]
doppelte Zersetzung gebildet wird, in Gestalt [illegible]
nes gelben Pulvers nieder, welches fast unlös[illegible]
in Wasser ist, das sich jedoch dadurch gelb fä[illegible]
Es schmeckt weniger bitter als jeder von sein[illegible]
Bestandtheilen. Es ist leicht in Alkohol lös[illegible]
und wird daraus durch Wasser niedergeschlage[illegible]
Die Alkohollösung gibt bei der freiwilligen Ver[illegible]
dunstung keine Krystalle. Mit Wasser gekoch[illegible]

schmilzt es und schwimmt dann in braungelben, ähnlichen Tropfen oben auf. Es ist als Heilmittel unwirksam.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Chinin schiesst nach Will's *) Versuchen, wiewohl erst nach mehreren Monaten, aus einer gemeinschaftlichen Lösung von den beiden Salzen zu 1 Atom von jedem an. Es bildet farblose Octaëder, die stark bitter schmecken. Mit Thonerde wurde kein entsprechendes Salz erhalten. Auch bildete sich kein entsprechendes Salz von diesen organischen Basen mit schwefelsaurem Cinchonin oder Brucin.

Cinchoninsalze.

Ameisensaures Cinchonin ist nach Bonaparte sehr leicht löslich und schiesst erst aus einer syrupdicken Lösung an, welche zu einer Masse von seideglänzenden Nadeln erstarrt.

Nitropikrinsaures Cinchonin ist in allen Beziehungen dem Chininsalz ähnlich.

Chinolin.

Gerhardt **) hat das Verhalten verschiedener Pflanzenbasen zu Kalihydrat in einer mässig erhöhten Temperatur untersucht und gefunden, dass sie dadurch die Bildung einer ölartigen flüchtigen Basis veranlassen, die mit dem sich entwickelnden Wasser übergeht. Er hat dieser Basis den Namen *Quinoléine* gegeben, der meiner Meinung nach in Chinolin verändert werden muss, da Oléine der Name ist, mit dem man gewöhnlich Olein bezeichnet, und da é darin also nicht nur überflüssig, sondern auch verwirrend ist.

Das Chinolin gehört zu derselben Klasse von gepaarten Ammoniakverbindungen, wie Anilin,

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII, 511.

**) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 76.

Odorin, Animin, u. s. w. Am reinsten und
sten wird es aus Cinchonin erhalten, wenig
reichlich und rein aus Chinin, und noch unrei
und in geringerer Menge aus Strychnin.

Es wird auf folgende Weise erhalten: M
legt Kalihydrat, von dem Wassergehalt, dass es
+ 100° schmilzt, in eine tubulirte Retorte,
hitzt es darin bis zum Schmelzen, bringt ein
nig pulverisirtes Cinchonin hinein, verschliesst
Retorte und erhitzt sie dann stärker. Das C
chonin wird braun, bläht sich ein wenig auf
entwickelt scharfe Dämpfe, die sich nebst W
ser in der Vorlage condensiren. Es verminde
sich allmälig, aber es verschwindet nicht vollko
men, und der Rückstand schwimmt fortwähre
auf dem Kali. Man darf nicht zu viel Cinchoni
auf ein Mal zusetzen, sondern muss dasselbe i
kleineren Portionen nach einander eintragen.

In die Vorlage geht ein milchiges Wasser üb
auf dessen Boden sich ein farbloses oder wen
gelbliches Oel ansammelt, was von Chinin
Strychnin braun ist und mit Wasser rectifici
werden muss. Bei der Bildung desselben w
kein Ammoniak frei.

Das Chinolin hat ein ölartiges Ansehen
den Geruch der Faba St. Ignatii, wodurch sei
Gegenwart auch in geringer Menge leicht entdec
werden kann. Es schmeckt scharf und bitt
lässt sich für sich nicht destilliren, was aber mit
Wasser geschehen kann. Es sinkt in Wasser un-
ter und ist etwas löslich darin. Beim Schütte
mit Wasser mischt sich der ungelöste Theil davon
mit diesem zu einer milchigen Flüssigkeit. Es
löst sich in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen

Seine Lösungen reagiren alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier. Es wird von Säuren aufgelöst und es vereinigt sich damit zu geruchlosen Salzen, die bitter schmecken, aber es scheint eine schwache Basis zu sein, wenigstens fällt es nicht schwefelsaures Eisenoxyd oder Kupferoxyd und essigsaures Bleioxyd, aber es fällt salpetersaures Silberoxyd und die Chloride von Quecksilber, Gold und Platin. Salzsaures Chinolin gibt mit diesen auch Niederschläge, welche Doppelsalze sind. Durch die Analyse des Doppelsalzes mit Platinchlorid wurde die Zusammensetzung bestimmt zu

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff .	32,99	19	32,98
Wasserstoff .	3,14	22	3,18
Stickstoff . .	4,42	2	4,06
Chlor (Verlust)	31,37	6	31,24
Platin . . .	28,08	1	28,54,

$= C^{19}H^{14} + NH^{4}Cl + PtCl^{2}$.

Das Chinolin ist also $= C^{19}H^{14} + NH^{3}$, und hat ein Atomgewicht von 1725,0. Gerhardt berechnet inzwischen, unnöthiger Weise, 2 Atome für eins; aber wir haben S. 319 gesehen, dass dies so seine Weise ist. Bei der Bildung des Chinolins aus Cinchonin werden also 1 Atom Kohlenstoff, 4 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff abgeschieden, wobei wahrscheinlich 1 Atom Wasser zersetzt wird zur Bildung von Kohlensäure, und 6 Atome Wasser gasförmig entwickelt.

Schwefelsaures Chinolin schiesst in schönen, farblosen, strahligen Krystallen an, die sich leicht in Wasser und in Alkohol lösen.

Seine Salze mit Salpetersäure und mit Salzsäure krystallisiren in feinen Nadeln.

Mit *Quecksilberchlorid* bildet es zwei Doppelsalze. Vermischt man eine Lösung von Quecksilberchlorid mit einer Lösung von salzsaurem Chinolin, bis sich kein weisser Niederschlag mehr bildet, so ist dieser Niederschlag das eine Salz und das andere bleibt in der Lösung zurück, aus der es nach der Verdunstung in atlasglänzenden Flittern anschiesst. Das gefällte hat keine Merkmahle von Krystallisation und beide schmecken sehr bitter.

Mit *Platinchlorid* bildet sich auch ein Doppelsalz, welches sich, wenn die Lösung kalt und nicht gar zu sehr verdünnt ist, in gelben Flocken niederschlägt. Dieses Salz ist wenig löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, aber es löst sich in siedendem und setzt sich daraus beim Erkalten in krystallinischem Zustande ab. Aus einer sehr verdünnten Lösung wird es nicht niedergeschlagen, aber es schiesst im Verlauf von 24 Stunden in schönen gelben Nadeln daraus an. Dieses Salz gab bei 4 Versuchen 27,58, 27,68, 27,80 und 28,06 Proc. Platin.

Dieses Salz kann man zur Reinigung des Chinolins, wenn dieses unrein ist, anwenden. Man sättigt die Base mit Salzsäure, fällt mit Platinchlorid, löst den Niederschlag in siedendem Wasser, filtrirt die abgeschiedenen fremden Stoffe ab und zersetzt das rein und krystallisirt erhaltene Doppelsalz durch Schwefelwasserstoff.

Strychnin. Gerhardt*) hat die Zusammensetzung des Strychnins ebenfalls einer Revision unterworfen. Durch Verbrennung des völlig reinen und h

*) Am angef. Ort, S. 72.

grossen Prismen angeschossenen Strychnins erhielt ... folgendes Resultat:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	75,66	44	75,86
Wasserstoff	6,83	48	6,89
Stickstoff	8,01	4	8,04
Sauerstoff	9,50	4	9,21

Atomgewicht 4350,0 = $C^{44} H^{42} N^2 O^4 + NH^5$.

Dies unterscheidet sich von dem von Liebig (Jahresb. 1840, S. 422) berechneten nur um 1 Aequivalent Wasserstoff, welches Liebig's Formel weniger enthält (nämlich 46 H).

Das Doppelsalz mit Platinchlorid gab bei einem Versuche 17,35 Platin, und bei der Verbrennungsanalyse:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	47,43	44	47,50
Wasserstoff	4,56	50	4,50
Stickstoff	—	4	5,04
Sauerstoff	—	4	5,77
Chlor	—	6	19,43
Platin	17,85	1	17,76,

= $C^{44} H^{42} N^2 O^4 + NH^4 Cl + Pt Cl^2$. Liebig hatte bei zwei von seinen Analysen des Doppelsalzes 17,7 Proc. Platin erhalten, was der Richtigkeit von Gerhardt's Formel eine grosse Wahrscheinlichkeit gibt.

Das Strychnin wird durch Behandlung mit Kalihydrat, wie bei der Bereitung des Chinolins angeführt worden ist, während der ersten Einwirkung des Kali's und ehe noch das Chinolin sich zu bilden angefangen hat, roth. Wird dann die Operation unterbrochen, die Masse in siedendem Wasser aufgelöst und die Lösung von unzer-

setztem Strychnin abfiltrirt, so fällen Säuren daraus eine Menge rothgelber Flocken, die unlöslich sind in Wasser, kaltem Alkohol und in Aether. Sie scheinen eine eigenthümliche neue Säure zu sein. Löst man sie in siedendem Alkohol, so setzen sie sich beim Erkalten daraus wieder ab. In der Luft wird diese Lösung roth und die daraus abgesetzten Flocken tief roth. Mit Chinin und Cinchonin bildet sich dieser Körper nicht.

Vermischt man Strychnin mit Salpetersäure im Ueberschuss und lässt das Gemisch 24 Stunden lang stehen, so wird es pistaciengrün und Wasser schlägt dann daraus ein schwefelgelbes Pulver nieder. Dasselbe ist ein Körper, der sich in geringer Menge und mit gelber Farbe in Wasser löst. Auf dem Boden eines Glasrohrs erhitzt wird es augenblicklich zersetzt, aber ohne Feuer-Erscheinung und ohne Knall. Es enthält offenbar Bestandtheile von Salpetersäure.

Brucin.

Brucin wird, wenn man es auf dieselbe Weise behandelt, dunkelroth, und liefert einen rothgelben Körper, der sich ganz gleich verhält.

Codeïn.

Wir haben im Vorhergehenden gesehen, dass Gerhardt annimmt, dass in den Zusammensetzungsformeln der Körper keine ungerade Zahl enthalten sei. Daher hält er die von Regnault für das Codeïn bestimmte Formel $C^{35}H^{40}N^{2}O^{5}$ (Jahresb. 1840, S. 415) für unrichtig, und er hat selbst eine neue Analyse damit angestellt, wobei er nur 67,77 bis 67,87 Proc. Kohlenstoff und 7,39 bis 7,55 Proc. Wasserstoff bekam, woraus er schliesst, dass die Formel $= C^{36}H^{46}N^{2}O^{5}$ sei, welche 68,1 Kohlenstoff und 7,3 Wasserstoff vor-

ansetzt. Inzwischen wenn Regnault's Resultate nach 75,0 als Atomgewicht des Kohlenstoffs, wie Gerhardt dies bei allen vorhergehenden Analysen gethan hat, berechnet werden, so erhält man doch 72,93 und 73,3 Proc. Kohlenstoff. — Hier muss also ein Dritter entscheiden, auf wessen Seite das Richtige liegt. Aus der Grundlage von Gerhardt's theoretischen Ansichten folgt keine grössere Wahrscheinlichkeit auf seiner Seite. Er hat, sonderbar genug, keine Bestätigung seines Resultats durch die Analyse des Doppelsalzes vom Codeïn mit Platinchlorid angeführt. Das Codeïn gibt kein Chinolin.

Piperin.

Gerhardt hat auch das Piperin analysirt und dafür die Formel bestätigt, welche früher von Regnault, so wie von Varrentrapp und Will (Jahresb. 1843, S. 450.) erhalten worden war. Das Piperin gibt mit Kalihydrat auch kein Quinolin, sondern andere Producte.

Solanin.

F. L. Winckler*) hat das Solanin aus den Keimen von Kartoffeln mit dem aus den Stengeln der Dulcamara verglichen. Bekanntlich wird das Solanin aus den ersteren zuweilen krystallisirt erhalten, was nicht mit dem aus den letzteren gelingt. Ihre hauptsächlichste Verschiedenheit erkennt er in der weit geringeren Löslichkeit des Solanins aus Kartoffeln in Alkohol, und darin, dass diese Lösung wenig bitter schmeckt, und dass die salzsäure Lösung desselben nicht durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid oder Platinchlorid gefällt wird. Er glaubt dass dieses vielleicht von einer Portion eines wachsartigen Körpers herrühre, mit dem

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVI, 384.

das Solanin aus Kartoffeln eine chemische Verbindung eingehe.

Ortigosa*) hat unter Liebig's Leitung die Zusammensetzung des Nicotins untersucht. Er zieht es aus den Blättern mit schwefelsäurehaltigem Wasser, verdunstet zur Syrupdicke und mengt den braunen Rückstand mit ungefähr $\frac{1}{6}$ seines Volums starker Kalilauge und destillirt, während das übergegangene Wasser von Zeit zu Zeit wieder ersetzt wird. Das Destillat ist eine Lösung von Nicotin und Ammoniak in Wasser, auf der Nicotin in braunen ölähnlichen Tropfen schwimmt. Man sättigt es mit Schwefelsäure oder besser mit Oxalsäure, verdunstet zur Trockne und zieht den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol aus, der das Nicotinsalz auflöst und das Ammoniaksalz zurücklässt. Die Lösung wird bis zur Syrupdicke verdunstet, in einer Flasche mit kaustischem Kali gemengt und Aether hinzugefügt, worin sich das Nicotin auflöst. Die Behandlung der Masse mit Aether wird mehrere Male wiederholt, so lange sich noch etwas darin auflöst und der Aether dann wieder abdestillirt. Bei der Destillation geht zuerst reiner Aether über, darauf folgt ein Gemenge von Aether mit Wasser und zuletzt kommt ein farbloses Oel, welches man allein aufsammelt und welches am Ende der Destillation gelblich wird. Dieses farblose Oel ist Nicotin; aber es enthält noch rückständigen Alkohol oder Aether, die man durch Rectification mit Kali nicht wegnehmen kann, ohne das Nicotin wesentlich zu verändern. Das so erhaltene Nicotin ist

*) Ann. de Ch. u. Pharm. XLI, 114.

farblos, einem Oel ähnlich, riecht stark nach Taback und lässt sich bei + 100° überdestilliren, wobei ein braunes, in Alkohol lösliches Harz zurückbleibt. Mit seiner halben Gewichtsmenge Wassers löst es sich klar auf, und die Lösung wird durch mehr Wasser getrübt. In Alkohol und in Aether ist es nach allen Verhältnissen auflöslich.

Um seine Zusammensetzung zu bestimmen, wurde es mit Salzsäure vereinigt, die Lösung mit Platinchlorid gefällt, der Niederschlag wohl ausgewaschen, getrocknet und analysirt. Die Analyse gab (wenn sie nach C = 75,12 berechnet wird):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff.	21,012	10	20,856
Wasserstoff.	3,140	18	3,118
Stickstoff	4,740	2	4,914
Chlor	36,998	6	36,867
Platin	34,110	1	34,245

Dies gibt $(C^{10}H^{10} + NH^4Cl) + PtCl^2$.

Das Nicotin besteht also im wasserfreien Zustande aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	10	73,068
Wasserstoff	16	9,711
Stickstoff	2	17,221.

Atomgewicht 1028,08 = $C^{10}H^{10} + NH^3$. Es gehört also zu den sauerstofffreien Basen, oder zu derselben Klasse, wie Anilin, Chinolin, u. s. w.

Das *Platindoppelsalz* ist ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher ein wenig in Wasser löslich ist, so dass die Lösung, wenn sie sehr verdünnt ist, nicht sogleich gefällt wird, sondern in ziemlich grossen, geschobenen, vierseitigen

Prismen anschiesst. Es ist unlöslich in Alkohol und in Aether.

Mit Quecksilberchlorid gibt die Lösung von Nicotin einen weissen, krystallinischen Niederschlag, der in Wasser und in Aether unlöslich und in Alkohol schwer löslich ist. Er schmilzt schon unter + 100°, wird gelb und verändert. Diese Verbindung wurde analysirt und aus $C^{10}H^{7}$ N^{2} + Hg Cl zusammengesetzt gefunden.

Diese Analyse des Nicotins ist von Barral*) vollkommen bestätigt worden. Derselbe gibt folgende Bereitungsmethode des Nicotins an: Die Tabaksblätter werden mit Wasser, welches durch Schwefelsäure oder Salzsäure sauer gemacht worden ist, ausgezogen, und die erhaltene Lösung durch Verdunsten concentrirt, aber nicht weiter als bis zur Hälfte ihres Volums, und dann mit Kalihydrat destillirt. Das Destillat enthält Nicotin, welches daraus mit Aether ausgezogen wird. Die Aetherlösung wird abdestillirt, bis der grösste Theil Aether übergegangen ist, und der Rückstand ein Paar Wochen lang an einen warmen Ort gestellt, während man ihn zuletzt bis zu + 140° erhitzt, wodurch Ammoniak und weniger flüchtige Einmengungen davon abdunsten. Diese concentrirte Flüssigkeit wird dann mit Kalihydrat vermischt und bei + 190° im Oelbade in einem langsamen Strom von reinem und trocknem Wasserstoffgase destillirt, wobei das Nicotin etwas gefärbt erhalten wird; aber diese Farbe verschwindet durch Rectification in Wasserstoffgas. Das so von der Einmengung von Aether befreite Ni-

*) Journ. f. pract. Ch. XXVI, 46.

wenn Regnault's Resul-
ngewicht des Kohlenstoffs,
bei allen vorhergehenden
erechnet werden, so er-
d 73,3 Proc. Kohlenstoff.
Dritter entscheiden, auf
liegt. Aus der Grund-
retischen Ansichten folgt
lichkeit auf seiner Seite.
keine Bestätigung seines
se des Doppelsalzes vom
angeführt. Das Codeïn

das Piperin analysirt
tätigt, welche früher
Varrentrapp und
450.) erhalten wor-
mit Kalihydrat auch
re Producte.

Piperi

das Solanin aus den
aus den Stengeln der
tlich wird das Solanin
rystallisirt erhalten,
n letzteren gelingt.
edenheit erkennt er
hkeit des Solanins
d darin, dass diese
, und dass die salz-
durch Gerbsäure,
hlorid gefällt wird.
von einer Portion
errühre, mit dem

Solanin

4.

$= (C^{16}H^{26} + NH^{4}Cl) + PtCl^{2}$, woraus folgt, d
das wasserfreie Coniin besteht aus

	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff . .	16	76,137
Wasserstoff . .	32	12,649
Stickstoff . . .	2	11,214

Atomgewicht 1578,63 $= C^{16}H^{26} + NH^{3}$.

Betrachtet man jedoch diese Zahlen ein we genauer, so zeigt es sich, dass die Anal 0,109 zu wenig Wasserstoff gegeben hat. U bei den Analysen, welche **Ortigosa** mit frei Coniin anstellte, bekam er nicht mehr als 11,9 bis 12,17 Proc. Wasserstoff. Er hat also d Wasserstoffgehalt zu hoch berechnet, weil ma gewöhnlich bei dieser Art Analysen nicht zu we nig Wasserstoff erhält. Mit 1 Aequivalent Wa serstoff weniger bekommt man eine viel wahr scheinlichere Formel $= C^{16}H^{24} + NH^{3}$, dere Atomgewicht = 1566,15 ist, und welche 11,9 Proc. Wasserstoff voraussetzt.

Diese Basis gehört zu derselben Klasse, wi die vorhergehende, und sie enthält Ammoni gepaart mit einem Kohlenwasserstoff, ohne Sauer-stoff.

In wasserfreier Form lässt sie sich unverä dert überdestilliren. Im wasserhaltigen Zustan wird sie dabei partiell zersetzt mit Zurücklassu eines harzartigen Rückstandes. Ihr Siedepunk ist + 212°. Das Coniin ist eine starke Basis, si fällt die Salze von Zinnoxydul, Eisenoxyd und Quecksilberoxydul, und scheint selbst Ammoniak aus seinen Salzen frei zu machen. Mit schwe-felsaurem Kupferoxyd giebt sie einen Niederschlag, der wenig löslich in Wasser, aber leichtlöslich

Alkohol und Aether ist. Mit Quecksilberchlo-d gibt sie einen pulverförmigen weissen Nieder-lag der sich weder in Wasser und Alkohol ch in Aether auflöst, und welcher unter + 100° lb wird und anfängt zersetzt zu werden. Sil-rsalze werden durch Coniin reducirt.

Das Platindoppelsalz ist leichtlöslich in Wasser, er unlöslich in Alkohol und in Aether. Man hält es am besten durch Fällung einer Auflösung on salzsaurem Coniin in Alkohol mittelst Platin-hlorid. Es ist schön orangegelb.

Wird eine Lösung von ein wenig schwefelsaurer Thonerde mit einer Lösung von Coniin in Was-er vermischt, so erhält man während der Ver-unstung kleine octaëdrische Krystalle, welche in Doppelsalz mit Thonerde sind.

Sanguinarin ist Chelerythrin.

Schiel*) hat das Sanguinarin (Jahresb. 1830, S. 221.) untersucht. Er bereitet dasselbe auf fol-gende Weise: Das Pulver der Wurzeln von Sanguinaria canadensis wird vollständig mit Aether ausgezogen. Durch die klare Lösung wird ein Strom Salzsäuregas geleitet, wodurch sich salz-saures Sanguinarin niederschlägt, welches man auf ein Filtrum nimmt, trocknet, in Wasser wie-der auflöst, durch Ammoniak im Ueberschuss fällt, auswäscht, trocknet, in Aether löst und die Lösung mit Thierkohle behandelt, bis sie farblos geworden ist. Aus der abfiltrirten Lösung fällt Salzsäuregas prächtig scharlachrothes Sangui-narin, welches man wieder in Wasser löst und mit Ammoniak fällt. Es ist dann weiss oder schwach ins Rothe sich ziehend. Nach dem

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XLIII, 233.

Trocknen bildet es ein gelbes etwas zusamme
hängendes Pulver. Die Extractionsmethode i
dieselbe, welche **Probst** zur Ausziehung d
Chelerythrins (Jahresb. 1840, S. 435. und 18
S. 326.) anwandte, und die Base hat alle
Eigenschaften der letzteren in dem Grade, d
Schiel sie als identisch betrachtet.

Es kann auch zuerst durch Wasser, welch
mit Schwefelsäure vermischt worden ist, ausg
zogen und daraus durch Ammoniak gefällt w
den, worauf man es der Behandlung mit Aet
und Salzsäuregas unterwirft.

Es ist ein geschmackloses, gelbes Pulver, d
heftig zum Niesen reizt, und welches auch du
eine unbedeutende Quantität saurer Dämpfe i
der Luft roth wird. Beim Erhitzen schmilzt
und verbrennt dann ohne Rückstand. Es ist u
löslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol u
in Aether. Die Lösung in Alkohol schmeckt se
bitter und reagirt alkalisch. Seine Salze m
Säuren sind roth, schmecken bitter und lös
sich leicht in Wasser. Die Lösung derselb
wird durch Platinchlorid und durch Eichenge
säure orangeroth gefällt. Das salzsaure Salz,
wie es aus Aether, worin es unlöslich ist, ni
dergeschlagen wird, ist ein krystallinisches P
ver, welches beim Trocknen zu einer roth
Masse zusammenbackt, die sich in Wasser u
Alkohol auflöst. **Schiel** versuchte diese Ba
zu analysiren, aber er fand, dass ihr Platindo
pelsalz einen variirenden Platingehalt gibt, u
legt deshalb keinen Werth auf die Analyse, na
welcher sie nothdürftig der Formel $C^{37} H^{26} O$
$+ NH^3$ entspricht.

Chinovatin.

In der Rinde von Cinchona ovata oder der sogenannten China de Jaën hat Manzini*) eine neue Pflanzenbase entdeckt und diese *Chinovatin* genannt. Sie wird auf dieselbe Weise ausgezogen wie Chinin und Cinchonin, ist unlöslich in Wasser und löslich in Alkohol, aus dem sie in ziemlich grossen und langen, farblosen Prismen erhalten wird, welche geruchlos sind und einen bitteren Geschmack haben, der sich aber erst nach einiger Zeit erkennen lässt. Sie reagirt alkalisch, lässt sich zwischen + 185° und + 190° ohne Gewichtsverlust schmelzen, wodurch sie sich bräunlich färbt, und erstarrt nachher amorph. In stärkerer Hitze wird sie zersetzt ohne sich zu verflüchtigen. Von Aether wird sie in geringerer Quantität als von Alkohol aufgelöst. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus ($C = 75,00$):

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	69,77	46	69,80
Wasserstoff	6,96	54	6,83
Stickstoff	7,37	4	7,16
Sauerstoff	15,90	8	16,21

Atomgewicht 4941,58 = $C^{46}H^{48}N^{2}O^{8} + NH^{3}$.

Manzini führt an, dass die Analysen des Platindoppelsalzes, des salzsauren und des jodwasserstoffsauren Salzes dieses Atomgewicht bestätigt hätten, worüber jedoch keine analytische Einzelheiten mitgetheilt worden sind.

Die Salze davon sind löslich und krystallisiren leicht, besonders beim Erkalten ihrer im Sieden gesättigten Lösungen. Das Chinovatin löst sich in kaustischem Ammoniak und krystallisirt bei

*) Ann. de Ch. et de Phys.

dem Verdunsten desselben. Wird es mit kaustischem Ammoniak so gefällt, dass dieses im geringen Ueberschuss hinzukommt, so verwandelt sich der Niederschlag, wenn man ihn 2 bis 3 Tage lang in der Flüssigkeit liegen lässt, in eine Masse von weissen, perlmutterglänzenden Krystallen.

Pereirin. Man hat seit einiger Zeit aus Brasilien eine Pflanzenbase in den Arzneihandel eingeführt, die *Pereirin* genannt worden ist. Sie ist wie es scheint, zuerst von Blanc in Rio Janeiro und darauf von Dos Santos dargestellt, und nachher in Europa von Goos*) und von Peretti**) untersucht worden. Sie wird aus der Rinde eines in Brasilien allgemein wachsenden Baums erhalten, der eine noch unbestimmte Species aus dem Genus Cerbera sein soll, und der dort Pignacibo, Pao pente und Pao pereira heisst, welcher letztere Name die Benennung der Pflanzenbase veranlasste.

Sie wird aus der Rinde ungefähr auf dieselbe Weise ausgezogen, wie die Basen aus den Chinarinden, aber sie wird aus dem Niederschlage mit Aether aufgelöst, nach dessen Verdunstung sie in Gestalt einer hellbraunen Masse ohne alle Merkmahle von Krystallisation zurückbleibt. In verdünnter Salzsäure aufgelöst und durch Ammoniak niedergeschlagen, gewaschen und getrocknet ist sie eine weissgelbe pulverförmige Masse, die bitter schmeckt, aber weder farblos noch krystallisirt erhalten werden konnte. Sie schmilzt beim Erhitzen und wird blutroth mit einem Geruch

*) Pharmac. Centralbl. 1839, S. 610. — Buchn. Rep. Z. R. XXVI, 32.

**) Annali Medico-Chirurgici di Roma, Vol. I, Fasc. II.

der geschmolzenem Chinin ähnlich ist, bläht sich dann auf und lässt eine poröse Kohle zurück, die sich leicht verbrennen lässt. Sie gibt beim Schmelzen kein Wasser ab. Wasser löst sehr wenig davon auf, aber es bekommt dadurch einen bitteren Geschmack. Sie löst sich in Alkohol und Aether und bleibt nach deren Verdunstung in Gestalt eines Firnisses zurück. Sie reagirt deutlich alkalisch auf geröthetes Lackmuspapier, und vereinigt sich mit verdünnten Säuren zu neutralen, meistens in Wasser und in Alkohol löslichen Salzen, die nicht zum Krystallisiren gebracht werden können, sondern amorph bleiben.

Von concentrirter Schwefelsäure wird sie mit schöner violetter Farbe aufgelöst, die allmälig ins Braune übergeht. Durch Verdünnung wird sie olivengrün und durch noch mehr Wasser grasgrün. Salpetersäure löst sie mit blutrother Farbe auf, welche bald nachher in graubraun übergeht, aber die Farbe verschwindet durch Verdünnung.

Die Lösungen der Salze von Pereirin werden durch oxalsaures Alkali gefällt, welches einen gelbweissen, pulverförmigen Niederschlag hervorbringt. Freie Oxalsäure bewirkt dagegen keinen Niederschlag. Durch Eichengerbsäure entsteht ein schmutzig gelber Niederschlag, der sich sowohl in Alkohol als auch in freier Säure auflöst.

Ich habe gefunden, dass salzsaures Pereirin mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag gibt, der ein wenig löslich in Wasser ist. Durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird eine gelbe, von freier Salzsäure saure Auflösung erhalten, aus der das Pereirin durch Ammoniak eben so gelb ge-

fällt wird, wie das zu der ersten Auflösung angewandte war.

Das Pereirin wird als ein fiebervertreibendes Mittel gerühmt.

Indifferente Pflanzenstoffe. Stickstoffhaltige Bestandtheile des Pflanzenreichs.

Dumas und Cahours haben Pflanzenalbumin, Pflanzenleim und Legumin analysirt, in der Absicht, um deren Zusammensetzung mit der der albuminartigen Bestandtheile des Thierreichs zu vergleichen, weshalb ich erst weiter unten in der Thierchemie die Resultate ihrer Untersuchung mittheilen werde.

Zucker, polarisirender Einfluss desselben auf das Licht.

Ventzke *) hat über die Eigenschaft der Zuckerarten, die Polarisationsebene nach verschiedenen Seiten zu kehren, Versuche angestellt, um zu erfahren, welche practische Anwendung davon gemacht werden könne. Von seinen Versuchen ist jedoch erst der Anfang herausgekommen, und deren Fortsetzung versprochen. Die von ihm in dieser Beziehung untersuchten Zuckerarten sind folgende:

Fruchtzucker. Darunter versteht er einen nicht krystallisirenden Zucker, der in süssen Früchten enthalten ist, und z. B. in Weintrauben mit Traubenzucker gemengt vorkommt. Die Trauben haben einen um so süsseren Geschmack, je mehr sie von dem ersteren und je weniger sie von dem letzteren enthalten. Er ist der nicht krystallisirende Bestandtheil im Honig, und wird gebildet, wenn Säuren bis zu einem gewissen Grade auf Rohrzucker einwirken, so wie er auch durch den Einfluss von Hefe auf Rohrzucker entsteht (Jahresb. 1843, S. 482).

---

*) Journ. f. pract. Ch. XXV, 65.

Syrupzucker ist die Modification des Zuckers, welche entsteht, wenn derselbe in dieser Temperatur oder einige Grade darüber geschmolzen erhalten wird, bis er nach der Auflösung nicht mehr das Krystallisationsvermögen besitzt. Diese Varietät wird auch aus Rohrzucker gebildet, wenn man ihn in concentrirter Lösung lange Zeit kocht, wodurch die Polarisationsebene sich immer mehr von Rechts kehrt und zuletzt auf 0 kommt; dann ist die Verwandlung geschehen, was sich nicht auf andere Weise durch chemische Versuche darlegen lässt.

Milchzucker.

Traubenzucker, der gewöhnliche, körnig krystallisirte Zucker aus Honig, Trauben und diabetischem Harn, und der aus Stärke u. s. w. durch Säuren hervorgebrachte Zucker.

In der folgenden tabellarischen Uebersicht bezeichnet 0° die Stellung der Prismen in dem Biot'schen Polarisations - Instrumente, in welcher das Licht nicht durchgeht. Werden jene dann gedreht, und die Ordnung der Farben beobachtet, so zeigt es sich, ob der Körper, durch welchen das Licht geht, nach rechts oder links polarisirt. Hätte man aber eine Auflösung von zwei Körpern, welche in entgegengesetzter Richtung ganz gleich polarisiren, so dass das Resultat dadurch 0° wird, so erkennt man doch diesen Fall daran, dass das Licht dann bei 0° durch die Auflösung geht, so dass man also auf diese Weise nicht irre geführt werden kann. Das Resultat von Ventzke's Beobachtungen darüber ist folgendes:

Die Lösung enthielt.	Specif. Gewicht.	Aufgelöst in Procenten.	Polarisation i[n] Graden von 0 nach links.	nach rech[ts]
Fruchtzucker aus Trauben	1,1056	—	35,5	—
— — aus Honig	1,1056	—	36	—
— — aus Rohrzucker durch Säuren	1,1056	—	35,5	—
— — aus Rohrzucker durch Hefe . .	1,1056	—	36	—
Syrupzucker	1,105	—	0	0
Traubenzucker in jeder Art	1,095	25	—	46
— — verbunden mit Na Cl . . .	1,117	25	—	41
Milchzucker	1,102	25	—	43
Rohrzucker	1,1056	25	—	56
Dextrinzucker	1,1056	—	—	92
Dextrin	1,011	3,36	—	19
Dextrin, berechnet zu 25 Proc. Gehalt .	—	—	—	140.

Folgende Stoffe bringen kein Merkmahl vo[n] Circularpolarisation hervor:

Mannazucker, Glycyrrhizin, Glycerin, Lei[m]zucker, Gummi arabicum, Gummi, welches dur[ch] Gährung erhalten worden ist, Stärke in Wass[er] oder in Kali gelöst, Caramel, Glucinsäure un[d] deren Kalksalz, Apoglucinsäure und deren Kal[k]salz, Alkohol, Essigsäure und Kochsalz.

Er schliesst mit der richtigen Bemerkung, da[ss] sich alle Zuckerarten zuletzt in Traubenzuck[er] verwandeln, dass aber dieser in keine ander[e] Zuckerart verwandelt werden kann.

Aehnliche Versuche sind auch von Soube[i]ran *) angestellt worden. Derselbe hat die Ver[]änderungen untersucht, welche der Rohrzucke[r] erleidet, wenn man ihn beim Zutritt der Luf[t] kocht, und er hat ebenfalls gefunden, dass der[]selbe, wenn das Kochen mehrere Tage lang fort[]gesetzt wird, zuletzt von der Rotation nach recht[s]

*) Journ. de Ch. et de Pharm. I, 1, 89 u. 469.

n 0° übergeht, und dass dabei Ameisensäure, ssigsäure und Humin entstehen, gleichwie wenn uren in kleinen Quantitäten zugesetzt werden.

Ohne Zutritt der Luft, z. B. unter einer Schicht on Oel und in einem Glaskolben, durch den in langsamer Strom Kohlensäuregas geleitet wird, ährend man die Zuckerlösung in einem siedenen Bad von einer gesättigten Kochsalzlösung ertzt, geht die Polarisation von rechts auf 0°, ährend sich die Lösung wenig färbt, darauf ht sie unter zunehmender Färbung ziemlich ch nach links bis zu einem gewissen Maximum, orauf sie umkehrt und wieder auf 0° kommt, hierauf einige Grade nach rechts zu gehen, o sie dann am stärksten gefärbt ist und einen aunen Körper absetzt, aber noch süss schmeckt. ist zu bedauern, dass keine chemische Verche mit der Lösung angestellt wurden, um zu forschen, was sie enthielt, nachdem sie zum weiten Male die Polarisationsebene nach rechts chte. Der Traubenzucker verändert sich durch ese Behandlung wenig. Der Rohrzucker wird urch einen Zusatz von Alkali gegen Veränderung eschützt, so dass die Saccharate lange Zeit ertzt erhalten werden können, ohne ihr Rotations-Vermögen zu verlieren. Er hat auch die Verbindungen des Zuckers mit einigen Basen untersucht.

Zuckerbaryt. Ich führte im Jahresb. 1840, S. 445, eine Analyse von dieser Verbindung an, nach welcher sie $= \dot{Ba}C^6H^{10}O^5 + \dot{H}C^6H^{10}O^5$ ist. Im Jahresb. 1841, S. 336, wurden Versuche von Liebig und Stein angeführt, welche beweisen sollten, dass Peligot's Analyse zu einem

falschen Resultat geführt habe, dadurch, da[ss] bei dessen Analyse Kohlensäure in der Baryt[erde] zurückgeblieben sei, und dass das Salz wirkl[ich] aus $\dot{B}a + 2C^6H^{10}O^5$ bestehe. Hiergegen hat P[e]ligot*) eine Reclamation gemacht und erklä[rt], dass wenn auch ein so beschaffener Fehler v[on] ihm begangen worden sei, was er jedoch ni[cht] glaube, so zeige doch der Barytgehalt, der si[ch] so leicht durch Versuche mit Genauigkeit bestim[-] men lasse, dass hier der Fehler nicht auf sei[ner] Seite liege, sondern auf der der deutschen Ch[e]miker, und dies könnte, nachdem jetzt das rich[-] tige Atomgewicht des Kohlenstoffs bekannt ge[-] worden sei, was bei den früheren Berechnung[en] leider nicht bekannt gewesen wäre, durch Ver[-] gleichung der Resultate von beiden Formeln m[it] völliger Sicherheit dargelegt werden:

	Atome	Berechnet	Atome	Berechnet
Kohlenstoff .	12	29,120	12	30,218
Wasserstoff .	22	4,435	20	4,183
Sauerstoff .	11	38,535	10	33,522
Baryt . . .	1	30,911	1	32,077

Peligot hatte bei 4 Versuchen 30,8, 30,9, 31,0 und 31,0 Baryterde erhalten. Stein hatte 31,03 bekommen. Soubeiran hat den Versuch wiederholt und Zahlen erhalten, welche vollkommen mit der ersten von diesen Formeln übereinstimmen, welche also die richtige sein muss.

Eine Verbindung des Zuckers mit weniger Baryt gelang ihm nicht hervorzubringen.

---

*) Journ. de Ch. et de Pharm. II, 103.

Zuckerkalk. Wird Zucker mit Kalkhydrat gesättigt, filtrirt und bei Abschluss von Kohlensäure verdunstet, so erhält man eine weisse amorphe Masse, die sich in dünner Schicht vom Glase in Schuppen ablöst, wie Gummi arabicum. Sie besitzt einen unangenehmen Geschmack, ist leichtlöslich in Wasser, fällt aus der Lösung beim Erwärmen wieder nieder, ist unlöslich in wasserfreiem Alkohol, aber löslich in schwächerem Alkohol, so wie auch in Alkohol, der Zucker aufgelöst enthält. Sie wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus $C^{24}H^{44}O^{22} + 3\dot{C}a = 3\dot{C}a + 4\,C^{6}H^{10}O^{5} + 2\dot{H}, = 2\,(\dot{C}a + C^{6}H^{10}O^{5}) + (\dot{C}a + 2\,C^{6}H^{10}O^{5}) + 2\dot{H}$. Ich erinnere hierbei an Hunton's Versuche (Jahresb. 1839, S. 321), welcher aus der Lösung dieses Kalksalzes eine Verbindung niederschlug, die aus $2\,(\dot{C}a + C^{6}H^{10}O^{5}) + 3\dot{H}$ bestand.

Wird diese Verbindung in wenig Wasser aufgelöst und mit 1 Atomgewicht Zucker versetzt, oder werden 13 Theile Zucker und 2 Th. ungelöschter Kalk abgewogen, der Kalk gelöscht und mit der Zuckerlösung gemischt und bis zur Auflösung damit umgeschüttelt, so erhält man die neutrale Verbindung, welche nach dem Filtriren durch Alkohol ausgefällt werden kann. Ihre Eigenschaften sind nicht weiter beschrieben worden.

Sie wurde aus $\dot{C}a + 2C^{6}H^{10}O^{5} + \dot{H}$, also mit der Barytverbindung gleich zusammengesetzt gefunden. Es gibt eine Verbindung des Kalks mit noch mehr Zucker, die erhalten wird, wenn man die vorhergende bis zur Sättigung in einer Lösung

von wenig Zucker in Alkohol auflöst, aber
ist nicht untersucht worden.

Zuckerbleioxyd, welches im krystallisirten Z
stande nach Peligot's Versuchen (Jahresb. 18
S. 440) = $\dot{P}b C^6 \dot{H}^{10} O^5$ ist, wird auch, wiew
nicht krystallisirt, aber von derselben Zusamme
setzung erhalten, wenn man eine von den vorh
gehenden Kalkverbindungen in Wasser auflöst u
die Lösung mit neutralem essigsaurem Bleiox
niederschlägt.

Zuckernatron. Bekanntlich gibt eine Lösu
von Natron oder Kali, wenn man sie in eine L
sung von Zucker in Alkohol tropft, einen Nied
schlag, welcher aus Zucker besteht, verbund
mit dem Alkali, und der in der Luft zerfliessl
ist und sich leicht in Wasser auflöst. Soube
ran untersuchte den Niederschlag mit Natron, d
nach dem Waschen mit Alkohol und Trock
im luftleeren Raum analysirt wurde, wodurch
sich ergab, dass er in 100 Theilen 35,4 Th. Ko
lenstoff und 7,385 Th. Natron enthält, was m
einem geringen Ueberschuss an Natron die Form
$\dot{N}a + 3C^6 H^{10} O^5 + 2\dot{H}$ gibt.

Lassaigne*) hat Hunton's Versuche üb
die Doppelverbindungen des Zuckers mit Alk
und Metalloxyden (Jahresb. 1839, S. 321) wi
derholt und erweitert.

Ein grosser Theil der Metalloxyde bringt
wenn man sie zuerst mit einer starken Zuckerlö
sung und darauf mit kaustischem Kali im schwache
Ueberschuss vermischt, solche Doppelverbindun
gen hervor, wobei das Metalloxyd in der Lösung

---

*) Journ. de Ch. Med. VIII, 313 u. 320.

in Gestalt eines Doppelsaccharats bleibt. Die Lösung des Kupfersalzes ist tief blau, aber sie fängt bald darauf an Kupferoxydul abzuscheiden. Die Lösungen des Eisenoxydulsalzes und des Manganoxydulsalzes sind farblos. Die erstere wird in der Luft gelb, ohne dass sich etwas niederschlägt, weil das Eisenoxyddoppelsalz auch löslich ist, aber die letztere trübt sich, indem Superoxydhydrat niederfällt. Alle Zuckerarten, selbst Mannazucker, zeigen ein ähnliches Verhalten. Auch bringen Dextrin, Salicin, Glycyrrhizin und Glycerin ähnliche lösliche Doppelverbindungen hervor. Gummi arabicum, mit Wasser geriebene und filtrirte Stärke, so wie Phloridzin bringen dagegen nur unlösliche, blaue Verbindungen mit Kupferoxyd hervor.

Die Verbindung des Rohrzuckers mit Kali und Kupferoxyd besteht nach seinen Versuchen aus 8,83 Proc. Kali, 7,73 Proc. Kupferoxyd und 83,44 Proc. Zucker und Wasser. Da er den Kohlenstoffgehalt nicht bestimmte, so kann die genaue Quantität des Zuckers nicht berechnet werden.

Gummi und Kupferoxyd.

Der blaue Niederschlag, welcher durch Vermischung einer Auflösung von 2 Theilen schwefelsauren Kupferoxyds und 1 Th. Gummi in Wasser mit kaustischem Kali im Ueberschuss entsteht, besteht nach Lassaigne aus 40,2 Kupferoxyd und 59,8 Gummi und Wasser.

Lakritzzucker.

Vogel d. J.*) hat den Lakritzzucker oder das Glycyrrhizin untersucht. Er bereitet ihn auf folgende Weise:

*) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 1.

In eine klare, durch Aufgiessen von siede[illegible]
Wasser auf zerschnittene Süssholzwurzel ber[illegible]
Infusion wird eine Lösung von basischem e[illegible]
sauren Bleioxyd getropft, mit Beobachtung [illegible]
Vorsicht, dass nicht so viel hinzukommt, d[illegible]
die in der Flüssigkeit freiwerdende Essigs[illegible]
damit ein neutrales Salz bilden könnte. Dad[illegible]
fällt eine weissgelbe Verbindung von Lakri[illegible]
zucker mit Bleioxyd nieder, die mit Wasser w[illegible]
ausgewaschen und darauf in Wasser durch Schw[illegible]
felwasserstoff zersetzt wird. Die Auflösung d[illegible]
Lakritzzuckers verhindert die Abscheidung d[illegible]
Schwefelblei's; wird aber die Flüssigkeit geko[illegible]
so scheiden sie sich zuletzt, und die Lösung k[illegible]
dann von dem Schwefelblei abfiltrirt wer[illegible]
Die filtrirte Lösung wird bis zur Trockne v[illegible]
dunstet und der Rückstand in wasserfreiem A[illegible]
kohol aufgelöst, und er schreibt vor, dies meh[illegible]
Male zu wiederholen, vermuthlich bis sich a[illegible]
in Alkohol klar wieder auflöst. Der Alko[illegible]
lässt dann bei der Verdunstung den Lakritzzu[illegible]
in Gestalt einer hellgelben Masse zurück.

Er ist vollkommen amorph. Ein zusamm[illegible]
gesetztes Mikroscop von bedeutender Vergrö[illegible]
rung zeigt nicht das geringste Merkmahl von k[illegible]
stallinischer Textur. Er schmilzt bei + 200[illegible]
einer durchsichtigen, aber dunkelbraunen Ma[illegible]
lässt sich entzünden und brennt mit starker, [illegible]
sender Flamme, ohne nach völliger Verbrenn[illegible]
eine Spur von Asche zurückzulassen. Er l[illegible]
sich viel leichter in siededem Wasser als in k[illegible]
tem. Wasserfreier Alkohol löst ihn rasch u[illegible]
in grosser Menge auf. Er hat eine grosse N[illegible]
gung sich mit Basen zu vereinigen. Setzt m[illegible]

seine Lösung in Wasser zu einer Lösung von Chlorbarium, so schlägt sich eine gelbweisse Verbindung von Lakritzzucker mit Baryterde nieder, die sich aber in hinzugefügter Salzsäure vollkommen klar wieder auflöst.

Er wurde nach dem Trocknen bei + 100° durch Verbrennung analysirt und berechnet nach C = 75,12, wurden erhalten:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	61,656	16	61,584
Wasserstoff	7,667	24	7,673
Sauerstoff	30,677	6	30,743

Atomgewicht = 1951,68. Darauf wurde eine Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd mit einer Lösung von dem Lakritzzucker gefällt und der Niederschlag analysirt. Derselbe wurde zusammengesetzt gefunden aus 41,589 Bleioxyd und 58,411 Lakritzzucker, wonach das Atomgewicht zu 1958 ausfällt.

Bei der Beurtheilung der Zusammensetzung entsteht immer die Frage: kann ein Körper, der so grosses Vereinigungsstreben zu Basen hat, dass er Baryterde aus einer Lösung von Chlorbarium fällt, bei + 100° alles chemisch gebundene Wasser verlieren? Diese Frage muss aller Wahrscheinlichkeit nach mit Nein beantwortet werden. Dann wird die Zusammensetzungsformel des Lakritzzuckers = $\dot{H} + C^{16}H^{22}O^{5}$ und die des Bleisalzes = $\dot{P}b + C^{16}H^{22}O^{5} + \dot{H}$.

Der Lakritzzucker vereinigt sich bekanntlich auch mit Säuren, und er bildet mit Schwefelsäure eine in kaltem Wasser wenig lösliche Verbindung, die sich in wasserfreiem Alkohol auflöst und die

die nicht sauer reagirt. Diese hat **Vogel** analysirt und aus 7,34 Th. Schwefelsäure und 92,68 Th. Lakritzzucker zusammengesetzt gefunden, was der Formel $\dot{\ddot{S}} + 3 C^{16} H^{22} O^{5} + 3 \dot{H}$ entspricht. Wahrscheinlich hat jedoch die primitive Verbindung eine andere Zusammensetzung, die aber durch fortgesetztes Waschen allmälig zersetzt wird, so dass zuletzt eine basische übrigbleibt.

Bitter-süss schmeckende Substanz aus Ononis spinosa.

Reinsch*) hat in der Wurzel von Ononis spinosa einen dem Lakritzzucker nahe verwandten Körper gefunden, welcher aus dem Decoct derselben durch eine etwas verdünnte Schwefelsäure niedergeschlagen wird; aber er setzt sich schwierig daraus ab, so dass darauf 10 bis 12 Tage hingehen. Beim Filtriren geht er durchs Filtrum wenn man ihn zu sammeln versucht, ehe sich die Flüssigkeit geklärt hat. Der Niederschlag wird in Alkohol aufgelöst, die Säure mit kohlensaurem Kali weggenommen, und die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, wobei dieser Körper, den er *Ononid* genannt hat, in Gestalt von gelatinösen, gelbbraunen Klumpen zurückbleibt, die sich in Wasser, mit Zurücklassung einer kleinen Menge von einem wachsartigen Stoff, lösen, worauf man die Lösung filtrirt und zur Trockne verdunstet. Er ist dann durchsichtig, dunkelgelb, gesprungen, hat einen anfangs bittern, dann lakritzartig süssen Geschmack, welcher ausserordentlich lange anhält. Beim Erhitzen bläht er sich auf und schmilzt, stösst dann sauer riechende Dämpfe aus, entzündet sich und brennt mit russender Flamme und Zurücklassung von viel Kohle. Kali wurde darin

*) **Buchner's** Repert. XXVI. 12.

-cht gesucht. Die Verbindung mit Schwefel-
-re ist hellbraun, klebrig, und trocknet zu
-er durchsichtigen, rothbraunen, spröden Masse
-, welche zusammenziehend und hintennach
-s schmeckt. Sie ist unlöslich auch in sieden-
-m Wasser. Die Auflösung des Ononids in
-asser gibt Niederschläge mit essigsaurem Blei-
-xyd, salpetersaurem Quecksilberoxydul, salpe-
-rsaurem Silberoxyd, essigsaurem Kupferoxyd und
-eifach chromsaurem Kali.

Reinsch macht sich lustig darüber, dass
- in meinem Lehrbuche das Glycyrrhizin aus
-m Grunde zum Zucker gerechnet habe, weil
- süss schmecke; er meint man könne eben so
-t Bleisalze zum Zucker zählen. Nach seiner
-einung kann man nichts anderes unter die Zucker-
-ten aufnehmen, als was folgende chemische Ei-
-nschaften in sich vereint: 1) es muss krystalli-
-ren; 2) es muss durch Hefe in Weingährung
-ergehen, und 3) muss es mit Säuren oder mit Me-
-lloxyden unlösliche Verbindungen eingehen. Diese
-igenschaften findet man bei keinem einzigen der
-örper, die wir bis jetzt Zucker nennen, vereinigt.

Xyloïdin.

Das Xyloïdin (Jahresb. 1835, S. 325) ist unter
-ulder's Leitung von Buis Ballot*) genauer
-tersucht worden. Derselbe hat gefunden, dass
- sich nicht mit der rothen Säure bildet, sondern
-ss es mit höchst concentrirter reiner Sal-
-tersäure dargestellt werden muss, indem man
-iese mit Stärke reibt, bis die Körner derselben
-rschwunden und sich das Ganze in eine durch-

*) Scheikundige Onderzoekingen, gedaan in het Labo-
-ratorium der Utrechtsche Hoogeschool, 3 Stuk, 1842.

sichtige Gelée verwandelt hat, die man mit W... ser verdünnt, wodurch sich das Xyloïdin in ... stalt eines weissen, grobkörnigen Niedersch... abscheidet, der mit Wasser ausgewaschen w... bis alle Säure daraus weggenommen worden ... worauf man ihn trocknet. Bei der Bild... und Ausfällung des Xyloïdins entwickelt ... kein Gas.

Es ist kein ungemengter Körper, sondern ... enthält wenigstens 2 Stoffe, von denen einer ... Kalilauge auflöslich ist, der andere dagegen, w... cher nach dem Auswaschen des Alkalis weiss ... pulverförmig ist, nicht. Die alkalische Lö... zieht sich ins Braune. Essigsäure fällt das A... gelöste in Gestalt eines weissen, flockigen Ni... derschlags, welcher inzwischen nach Ball... Analysen dieselbe Zusammensetzung zu h... scheint, wie der in Kali ungelöste Körper.

Er wurde zusammengesetzt gefunden (C... 75,12 aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	36,71	15	36,901
Wasserstoff	5,00	24	4,904
Stickstoff	5,76	2	5,798
Sauerstoff	52,53	16	52,397

Dass dieser Körper Salpetersäure enthält, ... bekannt durch die Art, wie er verbrennt. Er ... also aus $C^{15}H^{24}O^{11}+\ddot{\ddot{N}}$ bestehen; ob er ... Wasseratom enthält, wie die Anzahl von Sa... stoffatomen andeutet, ist nicht zu entscheiden.

Nach Ballot wird er so gebildet, dass ... 10 Atomen Stärke $= 10 (C^6 H^{10} O^5)$ 2 Ato... $\dot{H}$ austreten und an deren Stelle 4 $\ddot{\ddot{N}}$ eintreten, um 4 Atome Xyloïdin zu bilden. Wiewohl diese

-equation mit der Atomzahl übereinstimmt, so
-tzt sie doch voraus, dass 4 Atome Salpetersäure
-Atome Sauerstoff abgeben, für deren Verwen-
-ng sie keine Rechenschaft gibt.

Pelouze's Untersuchung schien darzulegen,
-ss das Xyloïdin aus 1 Atom Lignin und 1 Atom
-lpetersäure bestehe, aber er bestimmte nicht
-ie Atomzahl, welche er in dem Lignin enthalten
-aubt, und er hat davon keine Analyse mitge-
-eilt. Aber wenn auch das Atomgewicht des
-ignins zu $C^3H^4O^2$, zu $C^6H^8O^4$ oder zu C^{12}
-$^{16}O^8$ genommen wird, so stimmt doch die An-
-cht nicht mit der hier angeführten Analyse
-erein.

Die Sache muss also bis auf Weiteres als ein
-egenstand einer vollständigeren Erforschung an-
-sehen werden.

Inulin.

Croockewit*) hat in Bezug auf die im Jah-
-sb. 1842, S. 327, angeführten Untersuchungen
-on Parnell, wonach es verschiedene Arten von
-nulin zu geben. schien, in Mulder's La-
-boratorium und unter dessen Leitung eine Unter-
-suchung des Inulins vorgenommen, welche auf
-ine interessante Weise diesen Gegenstand auf-
-geklärt hat. Parnell's Versuche sind richtig,
-er das Inulin hat die Eigenschaft, durch Be-
-handlung mit Wasser theils 1 Atom von diesem
-ufzunehmen, und theils sich durch die Wärme
-n einen nicht krystallisirenden Zucker umzuwan-
-deln. 15stündiges Kochen reicht hin, dasselbe
-anz und gar in diesen Zucker zu verwandeln.
-ei einer unvollständigen Verwandlung bleibt der

*) Scheik. Onderzoekingen etc. 3 Stuk.

Rest von Inulin in dem Zucker aufgelöst o damit verbunden. Das reine, wasserfreie In besteht aus $C^{12}H^{20}O^{10}$, und das wasserhaltige 2 $(C^{12}H^{20}O^{10}) + \dot{H}$. Aber bei der Bereit des Inulins aus verschiedenen Pflanzen gesch es, dass beide durch die Bereitungsmethode mengt erhalten werden, und wird dann ein ches Gemenge analysirt, so erhält man ein sultat, welches mit keiner von beiden Form übereinstimmt. Das Inulin in der Wurzel Dahlia scheint von Anfang an wasserhaltig sein, und es ist aus diesem Grunde viel löslic Das Inulin in trocknen Wurzeln von Inula H nium und Leontodon Taraxacum ist eben wasserhaltig; aber wendet man diese Wur frisch an, so erhält man es wasserfrei. Wir einige Male in siedendem Wasser aufgelöst, lässt man es daraus absetzen, so mengt es sich im mehr mit wasserhaltigem Inulin, und es wir demselben Verhältnisse leichter löslich.

Die Zusammensetzung des Inulins ist weit le ter zu verändern, wie die der Stärke. Es re cirt leicht die Salze von Silber und Kupfer, se die von Blei. Wird eine warme Lösung Inulin mit einem Gemenge von Bleizucker kaustischem Ammoniak gefällt und der Nie schlag auf ein Filtrum genommen, so sieht nach einigen Stunden eine Menge von gr Punkten darin, welche sich bei der Untersuch als reducirtes Blei auswiesen.

Aber das Bleioxyd so wie Basen im All meinen üben noch eine andere Wirkung auf In lin aus; sie verwandeln dasselbe nämlich theilwei oder vollständig in Glucinsäure, und daher erhä

an bei der Analyse der Bleiniederschläge so
irende Resultate, weil sie aus glucinsaurem
eioxyd gemengt mit Inulinbleioxyd in verschie-
en Verhältnissen bestehen. Zersetzt man einen
chen Niederschlag in Wasser durch Schwefel-
asserstoffgas, so löst sich das Abgeschiedene in
mselben auf, und man erhält von ganz wenig
ulin viel Glucinsäure, die während des Trock-
ens partiell in Apoglucinsäure übergeht (Jah-
sb. 1842. S. 454.)

Das Inulin kann nicht in Xyloïdin verwandelt
erden.

Vegetabilisches Elfenbein.

Bei einer südamerikanischen, den Palmen ver-
andten Pflanze, Phytelephas macrocarpa, bilden
e Cotyledonen in den Fruchtknoten beim Reifen
nen weissen harten Körper, der zu schönen,
olirten Sachen verarbeitet wird, und der dem
lfenbein vollkommen ähnlich ist, wovon die
flanze ihren Namen bekommen hat. Dieser
örper ist von Mulder *) analysirt worden, wel-
cher gefunden hat, dass sich seine Zusammen-
etzung durch $C^{24} H^{24} O^{11}$ oder durch $2 (C^{12} H^{30} O^{10}) + \dot{H}$ ausdrücken lässt.

Fette Oele.

Zur Untersuchung der im Handel vorkommen-
en fetten Oele auf Verfälschung mit wohlfeileren
at Heidenreich **) einige Methoden angegeben,
ie nachher von Penot ***) geprüft und als
rauchbar erkannt worden sind. Diese Proben
bestehen darin:

1. dass man ein wenig von dem Oel auf einem
Uhrglase oder einer kleinen Porcellanschale er-

*) Privatim mitgetheilt.
**) Journ. f. pract. Chem. XXVI, 429.
***) Das. S. 436,

hitzt, wodurch das Oel einen Geruch ausst[illegible]
der von dem des reinen Oels verschieden ist, [illegible]
der häufig Leinöl, Fischthran u. s. w. erken[illegible]
lässt.

2. Dass man 10 bis 20 Tropfen von dem [illegible]
auf ein Uhrglas bringt, mitten darauf einen kl[illegible]
nen Tropfen concentrirter Schwefelsäure fa[illegible]
lässt, und während der darauf folgenden 15 [illegible]
nuten die Farbenveränderungen beobachtet, wel[illegible]
sich dadurch in dem Oel verbreiten, zu welch[illegible]
Behuf eine tabellarische Uebersicht von dem V[illegible]
halten der gewöhnlicheren Oele mitgetheilt w[illegible]
den ist.

3. Dass man die Säure mit dem Oel du[illegible]
rührt und die dabei entstehenden Farbenverä[illegible]
rungen beobachtet.

4. Dass man das specif. Gewicht bei ei[illegible]
bestimmten Temperatur bestimmt, wodurch s[illegible]
eine Einmengung von schwereren oder leichte[illegible]
Oelen sicher zu erkennen gibt.

In Betreff der Einzelheiten muss ich auf [illegible]
Abhandlung verweisen.

Bleichung der Oele.

Payen*) hat eine in England angewa[illegible]
Bleichungsmethode des Palmöls beschrieben, [illegible]
sich auch auf alle Oele anwenden lässt, wel[illegible]
nicht gar zu rasch ranzig werden. Sie best[illegible]
darin, dass man das Oel sich in einem flach[illegible]
Gefäss, worin Wasser befindlich ist, welch[illegible]
durch ein hineingeführtes, von einem Dampfk[illegible]
sel ausgehendes Schlangenrohr beständig in ei[illegible]
Temperatur von + 100° erhalten wird, dünn d[illegible]
auf ausbreiten lässt, während Luft und Sonn[illegible]

*) Journ. de Ch. Med. VIII, 121.

...t gemeinschaftlich darauf einwirken, wodurch ... Bleichung in 10 bis 15 Stunden stattfindet.

Oel aus Madia sativa.

...Riegel*) hat eine chemische Untersuchung ...s Oels aus dem Saamen von Madia sativa mit-...theilt.

Es ist tief gelb, hat dicke Consistenz, einen ...genthümlichen schwachen Geruch und einen ...lden fetten Geschmack. Das specif. Gewicht ...s rohen Oels ist bei + 15° = 0,935 und das ... gereinigten = 0,9286. Es absorbirt allmälig ...auerstoff aus der Luft und trocknet. Im Verlauf ...n 5 Monaten hatte es 150 Vol. Sauerstoffgas ...uf und an Consistenz zugenommen. Es wird ...lmälig, wie Leinöl, zähe, wenn man es meh-...re Monate lang in dünner Schicht der Luft aus-...etzt. Es erstarrt erst bei — 22,5 (nach Winck-...er zwischen — 10° und 12°). Es löst sich in ...0 Theilen kalten und 6 Th. siedenden Alkohols. ... Aether ist es leicht auflöslich.

Es brennt in Lampen gut ohne den Docht zu ...erstopfen. In der Argand'schen Lampe brennt es mit klarem Licht. Mit 1 bis 2 Proc. Schwe-...lsäure gemengt, gibt es einen ähnlichen dun-...elgrünen Niederschlag wie Rüböl, und es kann ...durch gereinigt werden, aber das Wegnehmen ...er überflüssigen Säure mit Kreide gibt kein gu-...s Resultat. (Es dürfte wohl hier, wie im All-gemeinen, am besten sein, das geklärte Oel mit einer Lösung von Seignettesalz, erhalten durch Sättigung einer Lösung von kohlensaurem Natron mit Weinstein, zu schütteln, wodurch die Schwefelsäure weggenommen wird, ohne dass die darin

*) Pharmac. Centralbl. 1842, S. 332.

freigewordenen fetten Säuren eine Basis aufnehmen können, in Folge welcher das Oel beim Verbrennen Asche zurücklassen würde). Rieg gibt an, dass es durch 1 Theil chlorsaures K und 2 Theile Salzsäure auf 500 Th Oel gut gereinigt werde. Das Oel wird dadurch farblos, es entwickelt sich kein Chlor und die wässrige Flüssigkeit scheidet sich leicht ab. (Hier vereinigt sich jedoch offenbar Chlor mit dem Oel). Das Oel löst Stickoxydgas auf und wird dadurch braun. Lässt man es dann in der Luft, so wird es wieder farblos und kann durch Waschen und Filtriren vollkommen klar erhalten werden. Durch gelindes Digeriren mit Bleioxyd wird es nach einiger Zeit farblos und consistenter, und durch Kochen mit Bleioxyd gibt es eine vollkommen geruchlose Seife, die keine flüchtige fette Säure enthält.

Fette Säuren. Erdmann*) hat die Talgsäure und Margarinsäure einer neuen Analyse unterworfen, in der Absicht zu erforschen, welchen Einfluss das neue Atomgewicht des Kohlenstoffs auf die rationellen chemischen Formeln dieser Säuren haben könnte, die er aber unverändert fand. Dies hätte mit weniger Mühe erreicht werden können, nämlich durch Berechnung der Data, aus welchen Redtenbacher und Varrentrapp ihre Analysen berechnet haben. — Allerdings suchte Dumas bei der Berichtigung des Atomgewichts vom Kohlenstoff durch Vorspiegelung, dass die früher berechneten Formeln nicht mehr oder selten Stand halten könnten, dieser Correction ein grösseres

*) Journ. f. pract. Chem. XXV, 497.

Aufsehen zu verschaffen, als das grosse, was sie für sich selbst verdiente; aber ich glaubte doch, dass die meisten sich schon überzeugt haben würden, dass diese Vorspiegelung keinen Grund habe, nachdem das neue Atomgewicht des Kohlenstoffs nur eine geringe Veränderung in den Procentgehalten herbeigeführt hatte, aber keine Formel dadurch verändert worden ist. — Ich verweise im Uebrigen, was die erneuerte Untersuchung der Margarinsäure anbetrifft, auf den weiter unten in der Thierchemie vorkommenden Artikel Butterfett.

Erdmann hat ferner diese beiden fetten Säuren mit wasserfreier Phosphorsäure zusammengeschmolzen und hat gefunden, dass sich die Masse stark erhitzt. Die Phosphorsäure vereinigt sich mit dem Wasser, theils aus der Säure genommen und theils aus den Bestandtheilen der fetten Säure gebildet. Wird dann das Gemenge mit Wasser ausgekocht, so bleibt ein geléeartiger Klumpen ungelöst, der nicht in dem Wasser schmilzt und welcher nach dem Trocknen spröde und leicht zu zerbrechen ist; aber er schmilzt nachher zwischen + 54° und + 60°. Er löst sich nicht in Alkohol und schmilzt auf dem Boden von siedendem Alkohol zu einer gelbbraunen Masse, schwimmt auf Wasser und löst sich leicht in Aether. Von Kalilauge wird er im Sieden weder aufgelöst noch verändert. Diese Producte wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Aus Talgsäure.			Aus Margarinsäure.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	80,4	68	80,85	80,31	68	79,54
Wasserstoff	12,9	130	12,85	12,70	130	12,65
Sauerstoff	6,7	4	6,30	6,99	5	7,81.

Erdmann legt keinen besonderen Werth au[illegible] diese Analysen und vielleicht ist das eine = C[illegible] $H^{64}O^2$ und das andere = $C^{34}H^{66}O^2$, also n[illegible] durch 1 Aequivalent Wasserstoff verschied[illegible] welches in dem letzten mehr enthalten ist. Dur[illegible] Behandlung mit Salpetersäure entsteht ein neu[illegible] Körper, der von beiden derselbe ist. Dieser Kö[illegible] per bildet sich durch Kochen mit Salpetersäu[illegible] von gewöhnlicher Stärke; und er erstarrt bei[illegible] Erkalten zu einer spröden, wachsähnlichen Mas[illegible] Weitere Eigenschaften sind nicht angegeben wo[illegible] den. Nach der Analyse besteht er aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet..
Kohlenstoff	77,25	68	77,30
Wasserstoff	12,22	128	12,10
Sauerstoff	10,53	7	10,60

Mit concentrirter Salpetersäure werden sie [illegible] einen weichen, wachsartigen Körper verwand[illegible]

Bromeis*) hat gezeigt, dass sich die d[illegible] gewöhnlichen fetten Säuren, wenn man sie [illegible] einer nicht gar zu starken Hitze mit braun[illegible] Bleioxyd zusammenschmilzt, mit dem übersch[illegible] sigen Sauerstoff aus dem Superoxyd vereinig[illegible] ohne Kohlensäure oder Wasser abzugeben, u[illegible] ein Bleisalz hervorzubringen von einer eigenth[illegible] lichen Säure, die das Radical der angewandt[illegible] Säure, aber 1 Atom Sauerstoff mehr enthä[illegible] Seine Versuche wurden hauptsächlich mit Mar[illegible] garinsäure angestellt, welche eine Säure gab [illegible] $C^{34}H^{66}O^4$. Diese Versuche werden weiter fort[illegible] gesetzt.

---

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLII, 70.

Lipinsäure.

Laurent*) hat einige Bemerkungen mitgetheilt, die die von ihm angegebene Zusammensetzung der Lipinsäure (Jahresb. 1839, S. 311), eine von den Säuren betreffen, welche aus Oelsäure durch Salpetersäure hervorgebracht werden: seine frühere Formel $C^5H^8O^5$, reducirt zu $C^5H^6O^3 + \dot{H}$, ist in so fern unrichtig, als die krystallisirte Säure 2 Atome Wasser enthält und also $= C^5H^6O^3 + 2\dot{H}$ ist, von denen sie beim Erhitzen die eine verliert, worauf sie sich als $C^5H^6O^3 + \dot{H}$ sublimirt. Ihre Salze bestehen nach seinen neuen Versuchen aus $\dot{R} + C^5H^6O^3$.

Lorbeeröl und Lorbeertalgsäure.

Marsson**) hat in Liebig's Laboratorium das feste Fett aus Lorbeeren untersucht, welches sich aus einer siedend filtrirten Abkochung der pulverisirten Lorbeeren mit Alkohol absetzt. Dabei fand er keine Spur von dem von Bonastre beschriebenen Körper (Jahresb. 1826, S. 263), welcher daraus anschiessen sollte, und welchen derselbe Laurin genannt hat. Derselbe Körper ist indess auch von Ricord-Madiana aus den Beeren von Laurus persica erhalten worden (Jahresb. 1831, S. 230).

Bei Marsson's Versuchen schieden sich Krystallflocken von einem eigenthümlichen festen Fett ab, die der Gegenstand seiner Untersuchung wurden. Man kocht die Beeren mit neuem Alkohol aus, bis derselbe beim Erkalten nichts mehr absetzt, nimmt das abgesetzte weissgelbe Fett auf ein Filtrum, und wäscht die Mutterlauge mit kaltem Alkohol davon ab.

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 316.
**) Ann. de Ch. und Pharm. XLI, 329.

Wird der durchgegangene Alkohol dann de-stillirt, so theilt sich der Rückstand in eine wässrige Flüssigkeit und in ein grünes fettes Oel, welches zwar von dem festen Fett enthält, aber welches eben so wenig daraus ausgezogen werden kann, wie aus ausgepresstem Lorbeeröl.

Das Fett wird bis zur Sättigung in siedendem Alkohol aufgelöst und die Lösung lässt man er-kalten, wobei es sich wieder absetzt. Darauf presst man es aus und wiederholt diese Behand-lung so lange bis es farblos geworden ist. Dann wird es im Wasserbade geschmolzen und in die-sem Zustande von gelbbraunen Flocken eines Harzes abfiltrirt, welches der Alkohollösung mitfolgt und sich beim Erkalten derselben mit dem Fett ab-setzt. Sollte dies nicht beim Schmelzen gesche-hen, so müssen neue Umkrystallisirungen in Alkohol vorgenommen werden, bis es stattfindet.

So wie sich dieses Fett aus dem Alkohol ab-setzt, bildet es ein blendendes, weisses, lockeres Krystallmehl, welches aus sehr kleinen, sternför-mig gruppirten, seideglänzenden Nadeln besteht. Es löst sich wenig in kaltem, aber sehr leicht in siedendem und starken Alkohol, aus dem es sich beim Erkalten fast gänzlich wieder absetzt. Es ist leichtlöslich in Aether und bleibt nach dessen Verdunstung eben so krystallisirt zurück wie aus Alkohol. Es schmilzt zwischen + 44° und 45°, erstarrt amorph und bildet eine stearinähnliche reine Masse. Durch Verseifung wird es in eine neue fette Säure und in Glycerin zersetzt. Mars-son nennt es *Laurostearin*, was man in *Lorbeer-talg* übersetzen kann.

Es wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,07	27	74,20
Wasserstoff	11,55	50	11,30
Sauerstoff	14,38	4	14,50

$= C^{27}H^{50}O^{4}$.

Laurostearinsäure, *Lorbeertalgsäure* wird er-lten, wenn man den Lorbeertalg mit kaustischem li verseift, die Seife durch Kochsalz abschei-t, in Wasser auflöst und in der Wärme durch einsäure zersetzt, wobei sich die Talgsäure f der Oberfläche ansammelt und beim Erkalten einer krystallinischen Masse erstarrt, welche it reinem Wasser mehrere Male umgeschmolzen d damit geschüttelt wird, um sie von allen ückständen der Mutterlauge zu befreien. Ihr hmelzpunkt fällt zwischen + 42° und 43°. Sie t sich leicht in starkem Alkohol, aber sie kann cht krystallisirt erhalten werden, weder durch kalten noch durch Verdunsten. Sie ist leicht lich in Aether, aber sie krystallisirt auch nicht aus. Diese Lösungen röthen Lackmuspapier.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Die freie Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
ohlenstoff	72,18	24	27,24	47,34	24	47,17
asserstoff	11,98	48	11,88	7,58	46	7,43
uerstoff	15,84	4	15,88	7,83	3	7,79
ilberoxyd	—	—	—	37,25	1	37,61.

Die freie Säure ist also $\dot{H} + C^{24}H^{46}O^{5}$, und dem Silbersalz ist das $\dot{H}$ durch $\dot{A}g$ ersetzt.

Das Natronsalz krystallisirt nicht deutlich, weder aus Wasser noch aus Alkohol. Das Silber-

salz ist ein weisser, voluminöser Niederschl... der sich, wohl ausgewaschen, nicht im S... nenlicht schwärzt.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Sä... mit der des Talgs, so zeigt sich der letztere ... stehend aus:

1 Atom Lorbeertalgsäure = 24 C + 46 H + 3...
1 Atom Basis = 3 C + 4 H + ...
= 27 C + 50 H + 4...

Kokkeltalg und dessen Säure.

Francis*) hat in Liebig's Laborato... das talgähnliche Fett aus Kokkelkörnern (Cocc... indicus) untersucht. Aus den Kokkelkörnern ... es auf die Weise frei von den übrigen Bes... theilen derselben erhalten, dass man sie pulve... sirt, 3 bis 4 Mal mit Alkohol extrahirt, oder... lange als sich noch etwas auflöst. Dann w... der Rückstand ausgepresst, getrocknet und w... mit Aether behandelt, in welchem sich der ... auflöst, der beim Verdunsten des Aethers in ... dritischen Krystallen anschiesst, die ein sch... und glänzendes Ansehen haben. Man löst ... dann ein Paar Mal in siedendem wasserfreie... kohol, worin sie schwer auflöslich sind, u... dem sie sich beim Erkalten in Körnern ... Flocken abscheiden, die nach dem Trocknen e... matte, weisse Farbe haben. Diesen Talg ... Francis *Stearophanin* genannt (von στεαρ T... und φαινω ich leuchte, d. h. Leuchttalg), w... die daraus erhaltene Talgsäure vorzüglich g... zende Krystalle bildet, und dieselbe daher ... Namen *Stearophansäure* erhalten hat. Wir w... len sie *Kokkeltalg* und *Kokkeltalgsäure* nenn...

---

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII. 254.

Der Kokkeltalg schmilzt zwischen + 35° und 36°, und erstarrt amorph mit unebener, wellenförmiger Oberfläche. Man muss ihn lange Zeit im Wasserbade geschmolzen erhalten, um ihn völlig von anhängendem Alkohol befreit zu bekommen. Er lässt sich nicht zu Pulver reiben und ist dem Wachs sehr ähnlich. Er wird durch verdünnte Kalilauge schwierig verseift, aber sehr leicht durch Zusammenschmelzen mit Kalihydrat und wenig Wasser. Bei der trocknen Destillation gibt er Acrolein, eine feste fette Säure und ein wasserhaltiges Liquidum, aber keine Fettsäure. Er wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	76,81	38	77,24
Wasserstoff	12,19	72	12,04
Sauerstoff	11,10	4	10,72.

Hier wurden 0,42 Kohlenstoff zu wenig erhalten. Eine andere Analyse gab nur 76,69.

Die *Kokkeltalgsäure* wird aus der Verbindung mit Kali erhalten, nachdem diese durch Kochsalz abgeschieden worden ist, wenn man sie wieder in Wasser auflöst und daraus in der Wärme durch Salzsäure abscheidet, wobei die Säure schmilzt und sich oben auf ansammelt.

Die fette Säure wird dann mit neuen Portionen Wasser ausgekocht, um sie von Rückständen der Mutterlauge zu befreien. Die Säure erstarrt beim Erkalten zu einer krystallisirten Masse, die man in schwachem, warmen Alkohol auflöst, aus dem sie in feinen glänzenden Nadeln anschiesst, welche, nachdem sie durch Pressen von darin zurückgehaltenem Alkohol befreit worden sind, getrocknet werden. Sie besitzt einen starken Perl-

mutterglanz, schmilzt bei + 68° und erstarrt bei Erkalten in sternförmig gruppirten Nadeln, ähnlich der Krystallisationsweise des Wawellits, lässt sich leicht zu Pulver reiben, ist leicht löslich in schwachem warmen Alkohol und setzt sich beim Erkalten fast vollständig daraus wieder ab. Die Lösung reagirt stark sauer.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Die freie Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	75,84	35	76,04	54,51	35	54[illegible]
Wasserstoff	11,98	70	12,51	8,86	68	8[illegible]
Sauerstoff	12,18	4	11,75	6,76	3	6[illegible]
Silberoxyd	—	—	—	29,87	1	30[illegible]

Nach dieser Berechnung ist die Säure = $\dot{H}$ + $C^{35}H^{68}O^{3}$, und in dem Silbersalz ist das $\dot{H}$ durch $\dot{A}g$ ersetzt. Aber ich bemerke, dass ich hier, ungeachtet ich von den angeführten analytischen Resultaten zur Mittheilung das ausgewählt habe, welches den meisten Kohlenstoff gegeben hat, der Kohlenstoffgehalt doch nicht mit der Formel übereinstimmt, indem diese mehr voraussetzt. Ein so constanter Fehler in allen Verbindungen, deren Analysen mit Sorgfalt gemacht zu sein scheinen, zeigt, dass man mit der Zusammensetzungsformel dieser Säure noch nicht aufs Reine gekommen zu sein scheint. Inzwischen muss ich hinzufügen, dass Francis auch eine Analyse des kokkeltalgsauren Aethyloxyds gemacht hat, welche gab:

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	77,01	39	77,41
Wasserstoff	12,69	78	12,51
Sauerstoff	10,30	4	10,38,

$C^4H^{10}O + C^{53}H^{68}O^5$, wo also das Resultat
r Analyse untadelhaft zu der für die Säure be-
hneten Formel passt.

Das *Natronsalz* wurde dadurch erhalten, dass
die Säure in einer Lösung von kohlensaurem
tron im Ueberschuss auflöste, was unter Ent-
ickelung von Kohlensäuregas geschah, die Lö-
ng verdunstete bis zur Trockne, den Rückstand
einem feinen Pulver zerrieb, und dieses mit
serfreiem Alkohol auskochte, welcher das koh-
saure Natron zurückliess. Die Lösung war
lkommen klar und erstarrte zu einer Gelatina.
sst man diese zuerst auf einem Filtrum abtropfen
d dann zwischen Löschpapier trocknen, so ver-
ndelt sie sich in ein Gewebe von langen pris-
tischen Krystallen, die starken Perlmutterglanz
sitzen. Das Salz gibt mit sehr wenigem Was-
eine steife Gelée. Durch mehr Wasser wird
in ein saures krystallinisches Salz zersetzt,
lches schwierig niedersinkt und der Lösung
trübes Ansehen gibt.

Das *Silberoxydsalz* wird aus der Lösung des
hergehenden in schwachem Alkohol durch neu-
les salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen.
ist sehr voluminös, sinkt aber leicht zu Bo-
n. In der Flüssigkeit wird es durch Licht leicht
rpurfarbig, aber nach dem Trocknen scheint
nicht dadurch verändert zu werden. Es löst
h leicht in Ammoniak.

Vergleicht man die Zusammensetzung des
Talgs mit der der Säure, so zeigt sich hier
ein ähnliches Verhältniss, wie bei dem Lor-
beertalg.

1 Atom Kokkelsalgsäure $= 35C + 68H +$
1 Atom Basis . . . . $= 3C + 4H +$
$= 38C + 72H +$

Glycerin. Ich erwähnte im letzten Jahresberichte, S. dass man dies als die Zusammensetzung des Glycerins betrachte, was nun durch die Analyse mehrerer Talgarten gerechtfertigt zu sein schei Aber ist dies richtig oder nicht? Dies m wohl erst untersucht werden, ehe man es annim Lecanu war der erste, welcher diese An bei seiner Analyse des Hammeltalgs (Jahr richt 1836, S. 456) anwandte. Chevre Analyse des Glycerins in dem Zustande, w es nichts mehr im luftleeren Raume über Sch felsäure an Gewicht verliert und in welche ein specif. Gewicht $= 1,27$ hatte, stimmt delhaft mit der Formel $C^3H^4O + \dot{H}$ überein. A nachher wurde das Glycerin von Pelouze lysirt, der damit die Glycerinschwefelsäure vorbrachte, deren Kalksalz ebenfalls anal wurde. Pelouze's Analyse stimmt vollkom mit der Formel überein, welche aus Chevre Analyse gebildet wurde, aber seine Analyse glycerinschwefelsauren Kalks legte dar, dass Schwefelsäure darin mit $C^6H^{14}O^5$ gepaart dass also die Formel für das flüssige Gly $= C^6H^{14}O^5 + \dot{H}$ ist. Aus der Glycerinschw säure wurde das Glycerin leicht wieder frei gestellt, wobei die Säure gegen das Wasser gewechselt wurde. Da wir, so weit unsere fahrung reicht, niemals gefunden haben, Wasser als Wasser in den Paarling einer solch Säure eintritt, so muss das Glycerin $C^6H^{14}O$

enthalten, und nicht $C^6H^8O^2 + 3\dot{H}$ sein. Das Glycerin und die in den fetten Oelen und Fetten enthaltene Salzbase sind also nicht einerlei Körper. Die letztere hat sich bei der Abscheidung von der Säure mit den Bestandtheilen des Wassers vereinigt und einen neuen Körper, das Glycerin hervorgebracht, gleichwie auf dieselbe Weise Aethyloxyd Weinalkohol, und Methyloxyd Holzalkohol hervorbringt, wodurch die Analogie zwischen der Zusammensetzungsart der Oele und der Aetherarten, welche Chevreul schon von Anfang an nachgewiesen hatte, noch vergrössert wird.

Pelouze und Liebig haben bei ihrer gemeinschaftlichen Analyse des Stearins (Jahresber. 1838, S. 371) darzulegen gesucht, dass das Stearin eine Verbindung von 2 Atomen Talgsäure mit 1 Atom Glycerin und 2 Atomen Wasser sei. Aber da durch die Analyse der Talgsäure, welche nachher unter Liebigs Leitung von Redtenbacher (Jahresber. 1842, S. 296) angestellt wurde, eine andere Formel für diese Säure erhalten worden ist, welche 2 Atome Kohlenstoff weniger aufnimmt, so gibt die Berechnung ihrer Analyse des Stearins keine Veranlassung mehr zu einer solchen Ansicht. Ausserdem will es aus den variirenden Kohlenstoffgehalten der von ihnen gemachten 8 Analysen, welche 75,542 bis 77,43 gaben, scheinen als wäre es ihnen nicht vollkommen geglückt, den ganzen Kohlenstoffgehalt zu verbrennen, was bei Analysen sehr kohlenstoffreicher Körper, zu denen Kupferoxyd allein als Verbrennungsmittel angewendet wird, ein gewöhnlicher Uebelstand ist. Die wahrscheinlichste Ansicht von der Zu-

sammensetzung des Stearins ist, dass darin 1 A
Talgsäure mit 2 Atomen von der Basis verb
ist. Vergleicht man dann die von ihren A
sen, welche den meisten Kohlenstoff gegeben
und Lecanu's Analyse, beide berechnet
C = 75,12, mit dieser Ansicht, so fällt die
gleichung auf folgende Weise aus:

	L. und P.	Lecanu.	Atome.	Berec
Kohlenstoff	76,522	76,684	74	77,
Wasserstoff	12,328	12,387	140	12,
Sauerstoff	11,150	10,929	7	9,

Oder 1 Atom Talgsäure = 68C + 132H +
2 Atome C^3H^4O = 6C + 8H +
= 74C + 140H +

Inzwischen setzt dies voraus, dass
1 Procent vom Gewicht der Säure an Kohle
der Verbrennung entgangen ist. Nimmt man
statt des einen von den Basenatomen 1 Atom
ser an, so macht dies in dem procentisch
halt einen so geringen Unterschied, dass
schwerlich beweisen lassen möchte, was al
richtige angesehen werden muss.

Da die Base in den fetten Oelen nicht G
rin ist, so sieht man leicht die Ursache
warum man dasselbe niemals weder mit den
Säuren noch mit andern Säuren hat wieder
einigen können. Da sich, wie es der Fall
sein scheint, die fetten Oele eben so wenig
die Aetherarten, durch doppelte Auswech
mit anderen Salzen zersetzen lassen, so
es nicht so bald möglich würden, Verbindung
dieser Basis mit anderen Säuren darzustellen,
womit es die organische Natur verbunden darbiet

Um diesen Gegenstand im Reden und Schreiben mit Leichtigkeit abhandeln zu können, muss die Base in den fetten Oelen einen eigenen Namen haben. Ich proponire, ihr Radical, C^3H^4, *Lipyl*, von λίπος, Fett, und die Base *Lipyloxyd* zu nennen.

Die Verwandlung des Lipyloxyds in Glycerin ist nicht völlig analog der Verwandlung des Aethers in Alkohol, indem sich 2 Atome Lipyloxyd mit den Bestandtheilen von 3 Atomen Wasser zu 1 Atom Glycerin $= C^6H^{14}O^5$ vereinigen, was nachher 1 Atom unzersetztes Wasser bindet zu $C^6H^{14}O^5 + \dot{H}$; dass aber in dem Verhalten des Glycerins und dem des Alkohols verschiedene Aehnlichkeiten liegen, werde ich weiter unten bei Redtenbacher's merkwürdigen Versuchen über das Acrolein darlegen.

Veränderung des Glycerins in der Luft.

De Jongh *) hat gezeigt, dass sich das Glycerin, wenn man es in Wasser auflöst und die Lösung verdunstet, partiell verändert und einen gefärbten Körper hervorbringt, der sich daraus durch basisches essigsaures Bleioxyd oder durch Digestion mit Bleioxyd niederschlagen lässt. Wird dieser Niederschlag lange gewaschen, so zieht das Bleioxyd Kohlensäure an, und es löst sich eine weniger bleihaltige Verbindung auf. Ein Paar Mal gewaschen, dann ausgepresst und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt, bekommt man eine farblose Flüssigkeit, die während der Verdunstung gelb wird, dann braun, und braune Tropfen auf der Oberfläche absetzt, während zuletzt ein brauner durchsichtiger Rückstand bleibt,

*) Scheik. Onderzoek. 4 Stuk, p. 380.

welcher von kaltem Wasser trübe, besser warmem aufgelöst wird, aber so wohl Wa als auch Alkohol und Aether lassen immer kleine Quantität ungelöst übrig. Kaustisches löst ihn ohne Rückstand, aber mit brauner F auf. Diese Zersetzung dauert fort, so oft das Glycerin von Neuem auflöst und wieder dunstet. Dabei bilden sich zwei neue Kö der eine auf Kosten der Luft, und dieser Bleiessig und bildet sich nicht im luftleeren R er färbt das Glycerin dunkelgelb und fällt den Bleiessig.

Japanisches Wachs.

Sthamer*) hat in Liebig's Laborato das sogenannte japanische Wachs analysirt fand, dass es bei der Verseifung durch Sch zen mit krystallisirtem Kalihydrat Palmitin und Glycerin gibt, und durch die Analyse er das Wachs selbst zusammengesetzt aus 1 Palmitinsäure und 1 Atom Lipyloxyd = C Bei der trocknen Destillation gibt es keine F säure, aber der grösste Theil der darin ent tenen Palmitinsäure geht unverändert über.

Im Sieden mit Salpetersäure behandelt, die Säure nicht mehr dadurch zersetzt wird, es Bernsteinsäure in Menge und sehr rein, dass es Sthamer für wahrscheinlich hält, die reine Bernsteinsäure auf diese Weise mit V theil bereitet werden könne.

Flüchtige Oele. Verfälschung derselben mit Alkohol.

Ich führte im Jahresberichte 1842, S. 3 Borsarelli's Methode an, um flüchtige O auf einen Gehalt an Alkohol durch geschmol

*) Ann. der Ch. und Pharm. XLIII, 335.

Chlorcalcium zu prüfen. Lipowitz*) hat merkt, dass wie sicher diese Probe auch als Be-is für die Gegenwart oder Abwesenheit von kohol sei, dieselbe doch nicht zuverlässig ist, die relativen Volumen derselben zu bestimmen. diesem Zweck schlägt er vor, gleiche Volu-n von dem verfälschten Oel und einer gesättig-Lösung von Kochsalz in Wasser in einem ebeglas zu mischen, wodurch sich deren rela-Volumen nach geschehenem Durchschütteln d Klären vergleichen lassen. Denselben Vor-il bietet auch die Chlorcalciumprobe dar, wenn n, im Fall das Chlorcalcium durch den ausge-genen Alkohol nicht flüssig wird, einige Tropfen asser hinzusetzt, so dass man ein Liquidum t horizontaler Fläche unter dem Oel erhält, auf das übrigbleibende Volum des Oels leicht messen werden kann.

Flüchtige Oele mit Chromsäure und Schwefelsäure.

Persoz**) hat den Einfluss eines Gemenges n Schwefelsäure und Chromsäure auf flüchtige le untersucht. Er mengte ½ Kilogramm $K\dot{C}r^2$, Kgr. $\dot{H}\dddot{S}$ und 4 Kgr. Wasser mit 60 bis 80 Tropfen Oel, und erhitzte das Gemenge zuletzt m Sieden. Von Fenchelöl, Anisöl und Stern-isöl erhielt er dadurch Essigsäure und zwei in asser wenig lösliche Säuren, von denen er die e, welche in allen Theilen der Benzoësäure nlich ist, *Umbellinsäure*, und die andere *Ba-nsäure* nennt. Sie werden dadurch geschieden, die letztere in kaltem Aether leicht löslich ist, während die erstere davon nicht aufgelöst

*) Pharmac. Centralbl. 1842, S. 415.

**) Journ. f. pract. Chem. XXV, 55.

wird. Beide sind sublimirbar und lösen sich
siedendem Wasser und in Alkohol, und die wa
concentrirte Lösung erstarrt krystallinisch b
Erkalten.

Oleum Cumini giebt Essigsäure und zwei
dere Säuren, die ebenfalls schwer löslich im W
ser und krystallisirend sind. Die eine davon w
unter +70° gebildet und ist *Cyminsäure* ge
worden; sie ist geschmacklos, wenig löslic
kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol
Aether, krystallisirt in lanzettenförmigen Blä
schmilzt bei 115° und sublimirt sich darü
Die andere ist *Cuminocuminsäure* genannt
den; sie bildet sich, nachdem die erstere a
schieden worden ist, durch Kochen der Flü
keit; sie sublimirt sich ohne zu schmelzen,
unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether,
wird nicht durch concentrirte Schwefelsäure
setzt. Diese vier Säuren werden wohl noch
lysirt und genauer beschrieben werden.

Oleum Carvi gibt Essigsäure und eine and
Säure, die nicht isolirt werden konnte, weil
grösste Theil derselben durch die Chromsäu
zerstört wurde.

Zimmetöl verwandelt sich in Essigsä
und Benzoësäure. (Auch in Bittermandelöl na
Marchand).

Oleum Tanaceti bringt gewöhnlichen Campher
in nicht unbedeutender Menge hervor.

Terpenthinöl.

Weppen*) hat das Terpenthinöl auf ähnlic
Weise behandelt und das Gemenge destillirt.
Das übergegangene Wasser enthielt Ameisensäure.

*) Ann. d. Chem. und Pharm. XLI, 294.

Bei der Digestion des Terpenthinöls mit Bleioxyd in gelinder Wärme erfolgte starke Sauerstoff-Absorption, und die Masse wurde braun. Nach einer eine Zeitlang fortgesetzten Digestion hatte sie sich wieder in ein klares Oel und in eine voluminöse, gelbe, ungelöste Masse, in welche das Bleioxyd verwandelt worden war, geschieden. Wird das Oel abgegossen und der Rückstand so lange mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, als derselbe noch Terpenthinöl daraus aufnimmt, so bleibt eine gelbe Bleiverbindung übrig, die nach Zersetzung durch Schwefelwasserstoff in Wasser, welches nichts daraus auflöst, an Alkohol einen darin löslichen, elektronegativen Körper abgibt, welcher bei freiwilliger Verdunstung in der Sonnenwärme daraus in feinen, farblosen Krystallen anschiesst, der aber bei rascher Verdunstung eine braune zähe Masse bildet.

Diese Krystalle wurden in Wöhler's Laboratorium von Kolbe analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	54,00	18	53,95
Wasserstoff	6,93	28	6,85
Sauerstoff	39,07	10	39,20

$= C^{18}H^{26}O^{9} + \dot{H}$. Die Auflösung dieses Körpers in Alkohol wird durch Wasser gefällt, und sie bildet unlösliche Metallverbindungen, wenn man sie mit aufgelösten Metallsalzen vermischt. Der durch Alkohol noch feuchte und angezündete Bleiniederschlag verglimmt zuletzt und lässt metallisches Blei zurück.

Weppen erklärt, dass dieser Körper offenbar

ein anderer sei, wie die von **Bromeis** aus Te-penthinöl durch Salpetersäure hervorgebra[illegible] Säure. Vergleicht man **Bromeis's** Ana[illegible] (Jahresb. 1843. S. 301.) mit der hier angefüh[illegible] von **Kolbe**, so erkennt man sie völlig über[illegible] stimmend, und die durch die Sättigungscapa[illegible] bestätigte Formel des Ersteren $= C^{14}H^{18}O$[illegible] fällt ganz mit der hier angeführten Analyse [illegible] sammen.

Man hat also allen Grund, beide als isomer[illegible] zu betrachten.

Weppen erklärt die Veränderung so, [illegible] von 2 At Terpenthinöl mit

10 At. O	$= 20C + 32H + 1$[illegible]
abgehen 1 At. Ameisensäure	
und 1 At. $\dot{H}$	$= 2C + 4H +$ [illegible]
übrig bleibt die neue Säure	$= 18C + 28H + 1$[illegible]

Aber sie geschieht eben so wahrscheinlich [illegible] folgende Weise:

Von 2 At. Terpenthinöl und	
20 At. O	$= 20C + 32H + 2$[illegible]
gehen ab 3 At. Ameisensäure	
und 3 At. $\dot{H}$	$= 6C + 12H + 12O$
übrig bleibt 1 At. wasserhaltige Säure	$= 14C + 20H + 8$[illegible]

Das eine kann eben so richtig sein, wie [illegible] andere.

Die hier angeführte Säure scheint sich [illegible] aus Terpenthinöl auf Kosten der Luft und [illegible] Wassers zu bilden ohne den Einfluss einer Basi[illegible] Als Beweis dafür wird folgendes angeführt.

Kocht man gewöhnlichen, nicht rectificirten Terpenthinspiritus mit Wasser und Talkerde, so

wird ein saurer Körper ausgezogen, dessen Talkerdesalz sich in dem Wasser auflöst. Aus dieser Lösung schlägt neutrales essigsaures Bleioxyd eine Bleiverbindung nieder, und wenn hierdurch kein Niederschlag mehr entsteht, so bildet basisches essigsaures Bleioxyd einen neuen, der nicht untersucht wurde.

Der erste von diesen Niederschlägen wurde von Kolbe analysirt, der inzwischen keinen besonderen Werth auf diese Analyse legt, welche die Formel $\dot{Pb} + C^{28}H^{42}O^9$ gab. Wenn sich diese durch $\dot{Pb} + C^{14}H^{18}O^7 + 2\dot{H}$ ausdrücken liesse, so hätte diese Verbindung immer dasselbe Radical, wie die vorhergehende. Man sieht, dass dieser Gegenstand wohl verdient ausführlicher untersucht zu werden.

Dragonöl.

Ich führte im Jahresberichte 1842, S. 345, einige Resultate von Versuchen an, die von Laurent mit dem Dragonöl angestellt worden waren. Diese Versuche sind nun ausführlicher bekannt gemacht worden *), und ich will hier über sie berichten.

Das aus den Blättern von Artemisia Dracunculus mit Wasser frisch abdestillirte Dragonöl wird durch Chlorcalcium von Wasser befreit und darauf im Oelbade für sich rectificirt. Es beginnt zu sieden bei + 200° und der Siedepunkt steigt bis zu + 206°; dann wird die Vorlage gewechselt und zu destilliren fortgefahren, so lange sich der Siedepunkt gleich bleibt; gegen das Ende fängt er wieder an zu steigen, und es wird die Vorlage wieder gewechselt.

*) Journ. f. pract. Ch. XXVII, 232.

Das bei $+206^0$ destillirte Oel ist es, wie hier unter Dragonöl verstanden wird. Es wird noch ein oder mehrere Male rectificirt, indem man das auffängt, was fixen Siedepunkt hat. Es besitzt folgende Eigenschaften: Es ist ein farbloses, ziemlich leicht flüssiges Liquidum, welches im Geruch und Geschmack dem rohen Oel gänzlich ähnlich ist. Specif. Gewicht = 0,945 bei +1... Das Gewicht seines Gases, verglichen mit dem des Sauerstoffgases, ist = 7,60. (Man versteht nicht wohl, was hiermit gemeint ist. Gewöhnlich vergleichen wir das Gewicht der Gase mit dem der Luft = 1,000. Vergleicht man es mit dem des Sauerstoffgases zu 1,1052 genommen, so ist es dasselbe, aber dann nützt es nicht, den Sauerstoff anstatt der Luft anzuführen). Luft hat keine Wirkung darauf. Es ist leicht entzündlich und brennt mit rother, rusender Flamme. Chlor und Brom scheiden daraus Wasserstoff aus. Rauchende Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe, und reicht die Säure hin, so wird das Oel dadurch verharzt. Wasser scheidet ein in Aether lösliches und in Alkohol unlöslichen Harz aus und löst eine gepaarte Schwefelsäure auf.

Durch Salpetersäure wird es zersetzt und liefert dabei mehrere Producte. Kaustische Alkalien haben keine Wirkung darauf, auch wenn man es damit kocht.

Es besteht (C = 75,00) aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	81,00	32	81,03
Wasserstoff	8,85	42	8,86
Sauerstoff	10,15	3	10,11,

$= C^{32}H^{42}O^{3}$.

Dragonsäure. Salpetersäure wirkt auf Dragonöl, wenn man sie in der Kälte damit behandelt, wenig ein; aber bei gelinder Erwärmung wird die Wirkung leicht so heftig, dass die Masse übersteigt. Es ist daher am besten, das Oel in einer Retorte mit sehr wenig Wasser zu mischen und dreimal so viel, wie das Oel wiegt, gewöhnlicher Salpetersäure zuzusetzen. Nach beendigter Wirkung der Säure erstarrt das Oel und bläht sich auf, wobei es etwas krystallinisch aussieht. Man zieht die Salpetersäure mit Wasser aus, und behandelt das Harz mit verdünntem kaustischem Ammoniak im Ueberschuss und im Sieden. Das ungelöst Zurückbleibende kann von Neuem mit Salpetersäure behandelt werden.

Dragonsäure.

Die Ammoniakflüssigkeit ist braun, und sie enthält drei in Wasser fast unlösliche Säuren und ein Harz. Die Flüssigkeit wird in gelinder Wärme bis zur Syrupdicke verdunstet. Das Harz verliert dadurch das Ammoniak, wodurch es löslich ist, und dann löst Wasser die Ammoniaksalze der Säuren auf. Zu starke Verdunstung könnte auch diese zersetzen. Ist dies geschehen, so muss wieder Ammoniak zugesetzt und darauf die Verdunstung vorsichtiger und weniger heiss ausgeführt werden. Der Rückstand wird mit Wasser gekocht und von dem Harz abfiltrirt, von dem jedoch immer ein wenig in die Lösung folgt, was man zu entfernen sucht, zuerst durch wiederholte Verdunstung und nach Wiederauflösung durch Blutlaugenkohle. Darauf werden die Säuren durch wiederholte Umkrystallisationen aus Wasser, Alkohol und Aether geschieden.

Während der Verdunstung der Wasserlösung

setzt sich eine grosse Menge von rhom[illegible]
Tafeln ab. Schiessen statt dessen Nadeln [illegible]
enthält die Flüssigkeit freie Säure und [illegible]
Ammoniak gesättigt werden, worauf man [illegible]
auflöst und umkrystallisirt. Dasselbe Salz [illegible]
auch zuerst an, wenn man Alkohol als Lö[illegible]
mittel anwendet. Diese rhombischen Tafeln [illegible]
dragonsaures Ammoniak, welches durch ein [illegible]
ein Paar Mal wiederholtes Umkrystallisiren [illegible]
reinigt wird.

Um aus diesem Salz die Säure abzusch[illegible]
löst man es in einem siedenden Gemeng von [illegible]
kohol und Wasser, und setzt der Lösung [illegible]
hinreichende Menge von Salpetersäure hinzu. [illegible]
Erkalten schiesst dann die Dragonsäure in [illegible]
daraus an, die man dadurch reinigt, dass m[illegible]
in siedendem Alkohol auflöst und noch ein[illegible]
umkrystallisirt, oder noch besser dadurch, [illegible]
man die Säure zuerst sublimirt und nachhe[illegible]
Alkohol umkrystallisirt.

Die Dragonsäure schiesst in farblosen, [illegible]
fen, rhombischen Prismen mit Winkeln von [illegible]
und 66° an, die 1 bis 2 Zoll Länge und [illegible]
ausgebildete Kanten haben, und glänzend [illegible]
Die scharfen Kanten sind gewöhnlich abgest[illegible]
und das Prisma hat zwei Hauptendflächen, [illegible]
von drei kleineren begleitet werden.

Sie ist geruch- und geschmacklos, sch[illegible]
bei + 175° und erstarrt zu einer nadelförmig [illegible]
geschossenen Masse. Sie lässt sich unverä[illegible]
sublimiren in schneeweissen Nadeln, kann in [illegible]
Luft angezündet werden und brennt dann mit [illegible]
ner etwas rusenden Flamme. Sie ist fast [illegible]
unlöslich in kaltem Wasser, und siedendes W[illegible]

ser löst ein wenig davon auf. Von Alkohol und von Aether wird sie leicht aufgelöst und die Lösung röthet Lackmuspapier.

Chlor, Brom und Salpetersäure verwandeln sie in andere Verbindungen, auf die wir wieder zurückkommen.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet,
Kohlenstoff	63,07	16	63,15
Wasserstoff	5,29	16	5,26
Sauerstoff	31,64	6	31,59

$= C^{16}H^{14}O^{5} + \dot{H}$, worin nach den Versuchen, welche Laurent mit den Salzen der Säure mit Silberoxyd und mit Baryt angestellt hat, das $\dot{H}$ gegen 1 Atom Silberoxyd oder Baryt ausgewechselt wird.

Aus 1 Atom Dragonöl entstehen also 2 Atome wasserhaltiger Dragonsäure dadurch, das 10 Atome Wasserstoff zu Wasser oxydirt und 3 Atome Sauerstoff auf Kosten der Salpetersäure aufgenommen werden. Laurent scheint aus diesem Grunde das Atomgewicht doppelt so gross und die Säure als eine zweibasische Säure zu betrachten, was wohl hier durchaus unmotivirt ist*).

Das *Kalisalz* krystallisirt in rhombischen oder 6seitigen Tafeln, das *Natronsalz* in Nadeln und das *Ammoniumoxydsalz* in Tafeln, die einem ge-

*) Er hat jedoch nachher an einem anderen Orte angezeigt, dass er die Säure für *ein*basisch halte, aber er hat sie in dieser Abhandlung als *zwei*basisch betrachtet, um Brüche in den Producten ihrer Metamorphosen zu vermeiden (Revue scientifique et industrielle de Dr. Quesneville X, 364).

raden Prisma mit rhombischer Basis von 84° . 96° angehören. Das letztere Salz ist wasser und lässt im luftleeren Raume zwischen + und 99° freie Dragonsäure zurück. Das *Ba salz* ist schwerlöslich, aber es schlägt sich ni sogleich nieder, sondern es setzt sich erst n einigen Minuten in rhombischen Blättern. Das *Strontiansalz* setzt sich auf dieselbe W in rechtwinkligen oder sechsseitigen Blättern. Das *Kalksalz* schlägt sich aus einer concentri Lösung sogleich, aus einer verdünnteren, gl wie die vorhergehenden, zuerst in Nadeln, darauf in rechtwinkligen Blättern nieder. *Talkerdesalz* fällt nicht nieder. Das *Thonerde* scheidet sich aus einer verdünnten Lösung in nen glänzenden Nadeln ab. Das *Manganox salz* fällt allmälig in Krystallen nieder. Das *senoxydsalz* bildet gelbe, mikroskopische Na Das *Zinkoxydsalz* ist ein weisser Niedersc Die *Salze von Kobalt und Nickel* fallen n nieder. Das *Kupferoxydsalz* ist ein blauwei Niederschlag. Die *Salze von Bleioxyd, Q silberoxyd und Silberoxyd* schlagen sich aus warmen Flüssigkeit in feinen mikroscopis Nadeln nieder.

Dragonsalpetersäuren. Bei der Bildung jetzt angeführten Säure wird ein Theil von ben auf die Weise zerstört, dass sich 2 At Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff daraus Wasser vereinigen, so dass von ihr $C^{16}H$ übrig bleibt, was zum Paarling für die Salpe säure wird, wodurch dann die *Dragonsalpe säure* entsteht. Diese gepaarte Säure verei sich dann wiederum mit 1 Atom wasserhaltig

Dragonsäure zu einer Doppelsäure, und die Verbindung der Dragonsäure mit der Dragonsalpetersäure gibt Doppelsalze, zu 1 Atom von jeder, sowohl mit Wasser, als auch mit anderen Basen.

Dragonsalpetersäure.

Die Mutterlauge, aus der dragonsaures Ammoniak angeschossen ist, enthält ein sehr leicht lösliches Doppelsalz von der Dragonsäure und der Dragonsalpetersäure mit Ammoniak, woraus die Doppelsäure erhalten wird. Wird diese Lösung mit Salpetersäure vermischt, so scheidet sich daraus die Doppelsäure ab, welche, nachdem sie gewaschen worden ist, eine halbe Stunde lang im Sieden mit Salpetersäure behandelt wird. Aus der erkaltenden Flüssigkeit schiesst dann die Dragonsalpetersäure an, die man gut abwäscht, darauf in siedendem Alkohol auflöst und krystallisiren lässt, aus dem sie, je nach dem die Quantität des Alkohol grösser oder geringer war, in mehr oder weniger feinen Nadeln anschiesst.

Die Dragonsalpetersäure ist farblos, geruch- und geschmacklos. Aus ihrer Auflösung in siedender Salpetersäure schiesst sie in kleinen, abgestumpften, vierseitigen Prismen an. Sie schmilzt zwischen + 175° und 180°, und sie kann bei einer gewissen höheren Temperatur in kleineren Quantitäten unverändert sublimirt werden; ist sie aber in grösserer Menge vorhanden, oder enthält sie das Harz, welches mit der Dragonsäure zugleich gebildet wird, eingemengt, so entsteht früher oder später eine augenblickliche Zersetzung mit Feuererscheinung auf Kosten der Salpetersäure. Sie ist fast unlöslich in kaltem Wasser, aber sie löst sich in Alkohol und in Aether, be-

sonders wenn man sie damit erwärmt. Sie wur
zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	49,07	16	48,73
Wasserstoff	3,60	14	3,53
Stickstoff	7,37	2	7,10
Sauerstoff	39,96	10	40,64

$= C^{16}H^{12}O^{4} + \ddot{N}\dot{H}$, worin das Wasseratom, we
sie neutrale Salze bildet, gegen 1 Atom Ba
ausgewechselt wird, was Laurent durch
Analyse des Silbersalzes bestimmte. Er berech
nach seiner Manier ihr Atomgewicht doppelt
hoch, und hält sie für Dragonsäure, worin 2 A
quivalente Wasserstoff durch 2 Aequivalente
substituirt sind, und nennt sie *Acide nitro-
conésique.*

Das *Ammoniumoxydsalz* dieser Säure ist leic
löslich sowohl in Wasser als auch in Alko
und schiesst daraus in kleinen Kugeln an,
von concentrischen Nadeln ausgemacht werd
Die Salze von den *alkalischen Erden*, von *Ma
ganoxydul* und von *Zinkoxyd* setzen sich n
einigen Augenblicken in feinen Nadeln ab. D
Salze von *Eisenoxyd*, *Kupferoxyd*, *Bleioxyd* u
Silberoxyd bilden amorphe Niederschläge. D
Salze von *Nickel*, *Kobalt* und *Quecksilber* geb
nur wenig Niederschlag mit dem Ammoniaksa

Dragonsalpetersaure Dragonsäure.

Die *Doppelsäure* wird aus der Mutterlauge v
dragonsaurem Ammoniak auf folgende Weise e
halten: Man verdunstet die Lauge bis zur Syr
dicke, setzt Alkohol hinzu und erhitzt zu
Sieden, bis sich alles darin aufgelöst hat. Bei
Erkalten bildet sich ein krystallinischer Absatz
von dem man das Flüssige abgiesst und dieses

verdunsten lässt, während von Zeit zu Zeit das daraus anschiessende herausgenommen wird. Man löst allmälig alle diese Krystallisationen in Alkohol und lässt sie dann langsam in einem Kolben mit flachem Boden anschiessen. (Es ist kein Grund angeführt worden, warum dies nicht sogleich mit der ersten Alkohollösung geschehen soll.)

Die Krystallisation in dem Kolben hat den Zweck, dass sie sehr langsam geschieht, und dass man sehen kann, wenn verschiedene Krystalle anfangen sich abzusetzen. Zuerst schiesst dann das Doppelsalz in Halbkugeln an, die aus concentrischen Nadeln zusammengesetzt sind und welche sich an der Oberfläche bilden, von der sie allmälig und in dem Maasse, wie sie sich vergrössern, zu Boden sinken. Sobald man dann sieht, dass sich einzelne Nadeln bilden, muss die Flüssigkeit abgegossen werden. Das Doppelsalz wird hierauf mit Alkohol umkrystallisirt, dann in siedendem Wasser aufgelöst, die Lösung mit ein wenig Ammoniak gemischt, und das Alkali mit Salpetersäure übersättigt. Dann bildet sich sogleich ein weisser, voluminöser Niederschlag, der auf ein Filtrum genommen und darauf ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen wird er, wenn man ihn krystallisirt haben will, in siedendem Alkohol aufgelöst und darauf krystallisiren gelassen.

Die Doppelsäure schiesst in platten, rhombischen Nadeln, mit Winkeln von 100°–102° an. Sie erscheint farblos, ist geruch- und geschmacklos, schmilzt bei + 185° und erstarrt wieder zu einer strahligen Masse. Sie kann in feinen Nadeln sublimirt werden, wenn man dazu nur einige

Decigrammen anwendet. Sie ist kaum löslich i
Wasser, aber sie löst sich ziemlich gut in A
kohol und in Aether. Sie wurde zusamme
setzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	54,95	32	55,00
Wasserstoff	4,28	30	4,30
Stickstoff	4,50	2	4,00
Sauerstoff	36,27	16	36,70.

Die Zusammensetzung dieser Säure wi
besten aus folgender Uebersicht ersehen:

1 At. wasserhaltige Dragonsäure . . . . $= 16C + 16H +$
1 At. wasserhaltige Dragonsalpetersäure . . $= 16C + 14H + 2N +$
1 At. Doppelsäure . . $= 32C + 30H + 2N +$

Dessen ungeachtet betrachtet Laurent
Säure doch nicht so zusammengesetzt. Sie
nach seiner Ansicht eine Dragonsäure,
Atomgewicht doppelt so gross ist, und wo
Aequivalent Wasserstoff durch 1 Aequivale
ersetzt ist, und er nennt sie deshalb *Acide*
draconasique.

Es zeigt sich nun, dass bei der Bildung
Dragonsäure ein Theil von derselben
wird zu Dragonsalpetersäure, die mit einen
deren Theil von der Dragonsäure eine che
Verbindung eingeht. Daraus wird es sehr w
scheinlich, dass man zur Hervorbringung
Doppelsäure nur nöthig hat, gleiche Atomgew
von beiden Säuren in siedendem Alkohol au
lösen. Dann ist die Lösung in einer versch
senen Flasche einige Stunden lang dem Sie
punkte des Alkohols nahe zu erhalten, um

Vereinigung zur Vollendung Zeit zu geben, und die Doppelsäure daraus anschiessen zu lassen.

Das *Ammoniumoxydsalz* schiesst in strahligen Halbkugeln an. (Dies ist jedoch offenbar das saure Salz, weil wir gesehen haben, dass das neutrale bis zur Syrupdicke abgedunstet werden kann).

Das neutrale Ammoniumoxydsalz gibt in verdünnten Lösungen der Salze von *Baryterde* blattförmige Dendriten, von *Strontianerde* in Büschel vereinigte Nadeln, von *Kalkerde* unregelmässige Schuppen, von *Talkerde* keinen Niederschlag, von *Manganoxydul* Nadeln, von *Thonerdealaun* einen weissen, krystallinischen Niederschlag, von *Nickel-* und *Kobaltoxyd* keinen Niederschlag, von *Eisenoxyd* einen gelben, von *Zinkoxyd* einen weissen, von *Kupferoxyd* einen blauen, und von den Oxyden von *Blei*, *Silber* und *Quecksilber* einen weissen Niederschlag.

Metamorphosen der Dragonsäure durch Salzbilder.
Dragonunterchlorige Säure.

Wird in geschmolzene Dragonsäure ein Strom von trocknem *Chlorgas* eingeleitet, so wird dasselbe unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure eingesogen. (Es ist nicht angegeben worden, woran man die Vollendung der Zersetzung erkennen kann). Man löst in Alkohol und krystallisirt.

Die neue Verbindung ist eine Säure, welche Laurent *Acide chlorodraconésique* genannt hat. Sie schiesst in feinen, farblosen Prismen mit rhombischer Basis an, deren Winkel 138° und 42° sind. Sie schmilzt bei + 180° und kann in Nadeln sublimirt werden. Sie ist fast unlöslich in Wasser, löst sich aber in Alkohol und in Aether. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	. 52,20	16	51,50
Wasserstoff	. 3,64	14	3,75
Chlor . . .	. 18,60	2	19,00
Sauerstoff .	. 25,56	6	25,75

Ich komme weiter unten wieder auf Betrachtungen ihrer Zusammensetzungsart im Zusammenhange mit den übrigen Körpern zurück. Sie bildet Salze mit Basen. In verdünnten Lösungen der Salze von *Baryterde*, *Strontianerde*, *Kalkerde* und *Silberoxyd* gibt das neutrale Ammoniumoxydsalz weisse, krystallinische Niederschläge, von denen jedoch keiner zur Untersuchung der Sättigungscapacität der Säure angewandt wurde.

Dragonunterbromige Säure. Wenn *Brom* auf Dragonsäure bei gewöhnlicher Temperatur gegossen wird, so geschieht eine ähnliche Veränderung unter Entwickelung von Bromwasserstoffsäure. Man wäscht dann den Ueberschuss von Brom mit kaltem Alkohol weg, und löst den Rückstand in siedendem Alkohol auf, aus dem er beim Erkalten fast vollständig in farblosen glänzenden Nadeln wieder auskrystallisirt.

Die erhaltene Säure schmilzt bei + 205°, sublimirt sich in schönen, rechtwinkligen oder etwas rhombischen Blättern, welche Merkmale von Irisiren zeigen. Sie ist unlöslich in Wasser, aber einigermaassen löslich in Alkohol und Aether. Sie hat nach Laurent's Analyse eine ähnliche Zusammensetzung, wie die Chlorverbindung, nämlich $= C^{16} H^{14} Br^{2} O^{6}$, und ich halte es für überflüssig, die Zahlen der procentischen Uebersicht anzuführen. Mit Salzbasen

verhält sie sich ebenso, wie die vorhergehende. Laurent nennt sie *Acide Bromodraconésique*.

Doppelsäuren derselben mit Dragonsalpetersäure.

Giesst man Brom auf die Doppelsäure von Dragonsalpetersäure und Dragonsäure, so verwandelt sich die Letztere darin fast augenblicklich in die vorhergehende Bromverbindung, die mit der Dragonsalpetersäure chemisch verbunden bleibt. Diese neue Doppelsäure wird auf die eben angeführte Weise von freiem Brom befreit und dann durch Krystallisation mit Alkohol in langen Blättern erhalten.

Sie schmilzt zwischen + 175° und 180°; und sublimirt sich darüber in kleinen rhombischen oder sechsseitigen Blättern. Sie ist unlöslich in Wasser aber löslich in Alkohol und in Aether.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	44,41	32	45,03
Wasserstoff	3,37	28	3,28
Stickstoff	3,51	2	3,28
Brom . . .	—	2	18,35
Sauerstoff	—	16	30,06

Sie vereinigt sich mit Basen und giebt körnige Niederschläge mit den *alkalischen* Erden, ausgenommen mit *Talkerde*, die nicht dadurch gefällt wird. Mit *Manganoxydulsalz* gibt sie auch einen körnigen Niederschlag. Mit den Salzen von *Blei*, *Kupfer*, *Quecksilber* und *Silber* gibt sie amorphe Niederschläge. Mit *Kobaltsalz* wird sie nicht gefällt. Ihre Sättigungscapacität wurde nicht bestimmt. Laurent nennt sie *Acide nitrobromodraconésique*.

Wenn man die Doppelsäure, anstatt Brom auf sie anzuwenden, schmilzt und Chlorgas hinein-

leitet, so erhält man eine entsprechende Verbindung, die man auf dieselbe Weise reinigt und krystallisirt. Sie schmilzt bei + 170° und sublimirt sich darüber in kleinen, nadelförmigen schiefen Prismen. Sie ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, und verhält sich zu Basen, wie die Bromverbindung. Ihre empirische Formel ist = $C^{32} H^{28} N^{2} Cl^{2} O^{16}$. Sie wird von Laurent *Acide nitrochlorodracylique* genannt.

Ziehen wir jetzt die Zusammensetzung der beiden ersten Säuren in Betracht, so sieht man leicht ein, dass jede derselben, so wie sie im freien Zustande analysirt wurde, 1 Atom Wasser enthalten hat; wird dieses weggenommen, dann bleibt für die wasserfreie Säure, so wie sie sich mit Basen vereinigt, $C^{16} H^{12} O^{5} Cl^{2}$ übrig. Wir haben hier das Radical für den Paarling in der Dragonsalpetersäure, aber mit 1 Atom Sauerstoff weniger, als in dieser, verbunden. Dieser Sauerstoff muss also nicht dem Paarling angehören, sondern er muss mit dem Chlor zu unterchloriger Säure verbunden sein, wodurch wir eine gepaarte unterchlorige Säure erhalten = $C^{16} H^{12} O^{4}$ + ..., worin der Paarling derselbe ist, wie in der Dragonsalpetersäure, und worin das Wasseratom gegen Basen ausgewechselt wird. Wenden wir nun diese einfache Erklärung auf die beiden letzteren Säuren an, so bekommen wir zwei Doppelsäuren, zusammengesetzt aus 1 Atom Dragonsalpetersäure mit 1 Atom Dragonunterchloriger oder Dragonunterbromiger Säure.

Vergleichen wir dann ohne alles Vorurtheil für oder gegen die verschiedenen Erklärungsweisen

nämlich 1) die der Substitutionstheorie, zufolge welcher die beiden ersten Säuren Dragonsäure sind, worin 1 Aequivalent Wasserstoff gegen 1 Aequivalent von dem Salzbilder ausgewechselt worden ist, und worin der Salzbilder die Rolle des Wasserstoffs spielt, nach welcher Erklärungsweise Wasser und unterchlorige Säure dasselbe sein würden, weil der Salzbilder nach gesunden chemischen Begriffen, wenn er darin die Rolle des Wasserstoffs spielt, dieses entweder stets oder niemals thun muss. Wir sehen ausserdem aufs Deutlichste, dass das Chlor niemals die Rolle des Wasserstoffs spielt, da diese Verbindungen, in welchen es den letzteren substituirt, immer ganz verschiedene chemische Eigenschaften besitzen von denen, wo der Wasserstoff nicht substituirt worden ist, und diese verschiedenen Eigenschaften beruhen gerade darauf, dass das Chlor *eine andere Rolle* spielt wie der Wasserstoff; und 2) die Ansicht, nach welcher sie als eine gepaarte Säure betrachtet wird, welche so einfach, so übereinstimmend mit unseren gewöhnlichen chemischen Begriffen ist und besonders hier durch das Verhalten mit der Dragonsalpetersäure unterstützt wird, so scheint es mir nicht schwierig zu sein, zwischen ihnen die Wahl zu bestimmen. Diese Untersuchungen von Laurent haben uns hier mit so einfachen und klaren Beispielen versehen, dass wir sie selten aufklärender gehabt haben. Wenn er sich selbst nicht der Vortheile bediente, welche seine vortrefflichen Untersuchungen darbieten, so hat dies darin seinen Grund, dass er in seinen theoretischen Darstellungen gern das Verwickelte sucht und unnöthig mehrere Atome

zu einem ganzen zusammenlegt, wodurch er d
grosse Atomsummen erhält, welche für se
Theorien leicht disponirbar werden. Inzwisch
ist dies nach meiner Meinung nicht der rich
Weg, zu einer klaren und sichern Kenntnis
gelangen.

Dragonöl mit Chlor.

Laurent leitete Chlorgas in Dragonöl,
durch dasselbe sich erwärmte und Salzsäure
wickelte. Er setzte das Einleiten fort, bis
die Consistenz von Terpenthin erhalten h
Es war dann farblos, wenig löslich in Alk
und leichtlöslich in Aether. Bei der troc
Destillation gab es Salzsäuregas und einen d
öligen Körper, mit Zurücklassung von w
Kohle. Er fand darin 39,9 Proc. Kohlen
und 3,5 Proc. Wasserstoff, woraus er, ohne
Chlorgehalt bestimmt zu haben, $C^{32} H^{32} O$
berechnet.

Durch Sieden mit Kali in Alkohol verl
Chlor und er bekam ein dickes Oel, was
die Analyse 42,5 Proc. Kohlenstoff und 3,4 P
Wasserstoff gab, wonach er die Formel C
$O^3 Cl^{12}$ berechnet, oder Dragonöl, worin 12
Wasserstoff durch 12 At. Chlor substituirt w
den sind. Dazu gibt jedoch die Analyse 0,8
1 Proc. Kohlenstoff zu wenig, und da das Ch
nicht bestimmt wurde, so ist die Untersuch
desselben, bis auf Weiteres, ohne Werth.

Gerhardt*) hat bemerkt, dass die im v
gen Jahresberichte, S. 317, von Cahours an
führte Anissäure und Anissalpetersäure mit d
hier angegebenen Dragonsäuren identisch sei

*) Journ. f. pr. Chem. XXVIII, 51.

Sie unterscheiden sich jedoch durch 1 Aequivalent Wasserstoff, was Cahours weniger als Laurent angegeben hat. Letzterer*) hat die Identität von beiden zugegeben, aber die vorhin angeführte Anzahl von Wasserstoffatomen durch neue Versuche bestätigt.

Nach dem Angeführten ist es ausserdem klar, dass eine von den Säuren, welche nach Persoz S. 407 erwähnt sind, nichts anderes, als Dragonsäure ist.

Valerianöl.

Gerhardt**) hat das Valerianöl untersucht. Das rohe Oel besteht primitiv aus einem flüchtigeren, sauerstofffreien, und aus einem weniger flüchtigen, sauerstoffhaltigem Oel, gleichwie ein grosser Theil der anderen flüchtigen Oele. Aber ausser diesen enthält es Producte, die durch den Einfluss der Luft und Feuchtigkeit auf diese Oele entstanden sind, nämlich Valeriansäure, eine Campherart und ein Harz.

Zur Scheidung der Bestandtheile wird das Oel destillirt. Es fängt bei + 160° an zu sieden, und der Siedepunkt steigt dann allmälig bis auf + 200° oder darüber. Man wechselt dann die Vorlage und setzt die Destillation fort, wodurch die beiden Oele vorläufig geschieden werden. Gerhardt nennt das flüchtigere Bornéèn, weil es mit dem flüssigen Borneo-Campher identisch ist, und das weniger flüchtige Valerol.

Das *Bornéèn* wird erhalten, wenn man das von dem rohen Valerianöl zuerst übergehende Oel in einer tubulirten Retorte mit geschmolzenem

---

*) Revue Scientitique X, 363.

**) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 124. u. XXVIII. 34.

kaustischen Kali (S. Cymin, Jahresb. 1843, S. 305) behandelt, wobei das Bornéèn in Gestalt eines farblosen Oels übergeht, während das Valerol zerstört und die Valeriansäure mit dem Kali verbunden wird. Aber es wird hartnäckig von Borneo-Campher begleitet, und man kann das Bornéèn nur dadurch rein erhalten, dass man es rectificirt, und das zuerst übergehende auffängt.

Es ist farblos, riecht terpenthinähnlich, aber angenehmer und ohne Einmengung des Geruchs nach Valeriana, ist leichter als Wasser und siedet bei + 160°. Es hat die Zusammensetzung und das specif. Gewicht des Terpenthinöls in Gasform, und es vereinigt sich, gleichwie dieses, mit Salzsäure zu einer krystallisirenden Verbindung. Es verändert sich nicht durch schmelzendes Kali; vermischt man es aber mit einer Kalilauge und lässt es einige Zeit damit stehen, so verwandelt es sich allmälig in Borneo-Campher, Camphora de Barros (Jahresb. 1842, S. 353). Dies findet noch schneller statt, wenn Oel und Kali in Alkohol aufgelöst worden sind. Im Uebrigen ist es mit dem Oel identisch, welches aus Dryobalanops Camphora auf Sumatra und Borneo erhalten wird, und gibt mit Salpetersäure dieselben Reactionen, wie dieses. Martius's und Richer's Campheröl (Jahresb. 1841, S. 319) ist nichts anderes als dasselbe flüchtige Oel, welches ein wenig Borneo-Campher aufgelöst enthält.

Gerhardt hat den erhaltenen Borneo-Campher untersucht und ihn eben so zusammengesetzt gefunden, wie Pelouze den Campher von Barros $= C^{10}H^{18}O$. Mit Salpetersäure lässt er sich in

gewöhnlichen Campher verwandeln, wie dies Pelouze mit dem von Borneo gezeigt hat.

Das *Valerol* wird nach Gerhardt dadurch gereinigt, dass man das zuletzt übergegangene Valerianöl, nachdem der Siedepunkt auf + 200° gestiegen ist, in einem langsamen Strom von Kohlensäuregas rectificirt, und die zuerst übergehende Hälfte allein auffängt, indem sie Theile von den flüchtigeren Oelen enthält.

Es ist ein ölartiges Liquidum, welches ein oder zwei Grade unter dem Gefrierpunkte in farblosen, durchsichtigen Prismen anschiesst, die nachher nicht eher als über + 20° wieder schmelzen. Es besitzt einen schwachen Geruch nach Heu und nicht nach Valeriana; aber es bekommt diesen Geruch sehr bald dadurch, dass es Sauerstoff aus der Luft absorbirt und Valeriansäure bildet. Es schwimmt auf dem Wasser und ist darin unlöslich. Von Alkohol und Aether wird es aufgelöst. In Schwefelsäure löst es sich mit blutrother Farbe auf. Wasser scheidet einen Theil des aufgelösten ab, aber ein anderer Theil bildet eine gepaarte Schwefelsäure, die mit Bleioxyd ein gummiähnliches Salz liefert. Von Salpetersäure wird es in der Kälte nicht angegriffen, aber in der Wärme wird es dadurch in einen auf der Flüssigkeit schwimmenden, harzähnlichen Körper verwandelt. Tropft man es in schmelzendes Kalihydrat, so bilden sich augenblicklich und unter Entwicklung von Wasserstoffgas kohlensaures und valeriansaures Kali. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	. 73,47	12	73,47
Wasserstoff	. 10,21	20	10,20
Sauerstoff .	. 16,32	2	16,33,

$= C^{12}H^{20}O^2$. Bei der Verwandlung in Va-
riansäure $= C^{10}H^{18}O^5$ zersetzt es 5 Atome Wa-
ser und entwickelt 12 Atome Wasserstoff in Ga-
form, während sich 2 Atome Kohlenstoff zu Ko-
lensäure oxydiren, und das von dem Vale-
übrig Gebliebene 2 Atome Wasserstoff verlie-
und 1 Atom Sauerstoff aufnimmt, so dass sich
Atome Wasserstoff von der Säure und 10 vo-
zersetzten Wasser entwickeln.

Auch Rochleder*) hat die über die He-
vorbringung von Campher aus Valerianöl gema-
Erfahrung bestätigt.

Salbeiöl. Derselbe hat in Redtenbacher's Labo-
torium das Salbeiöl analysirt, von dem eine Qu-
tität 8 und eine andere 2 Jahre lang aufbewa-
gewesen war.

Das ältere Oel wurde im Oelbade desti-
und das Product fractionirt. Das zuerst
$+ 135^0$ übergehende Oel wurde für sich in ei-
Oelbade von $+ 128^0$ bis 130^0 rectificirt, bis
von $\frac{3}{4}$ übergegangen waren. Der Geruch
Oels war brennend und campherartig. Es wu-
zusammengesetzt gefunden ($C = 75,815$) aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	80,25	12	80,20
Wasserstoff	10,91	10	11,00
Sauerstoff	8,84	1	8,80

oder dieselbe Zusammensetzung, welche Blanch-
und Sell für das frische rohe Pfeffermün-
fanden.

Das zwischen $+ 130^0$ und 140^0 übergehe-
Oel wurde nach derselben Methode behand-

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIV. 1.

aber bei der Rectification war die Temperatur des Oelbades nur + 96°–105°. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	77,97	18	77,92
Wasserstoff	10,69	30	10,68
Sauerstoff	11,34	2	11,40.

Diese Zusammensetzung hat nach Voelckel der weniger flüchtige Theil von Oleum seminis Cinae (Jahresb. 1843, S. 297).

Bei der Rectification des zweijährigen Oels ging zuerst zwischen + 135° und 145° ein Oel über, welches nach der Formel $C^{18}H^{30}O^{2}$ zusammengesetzt und farblos war, und welches einen unangenehmen, rumähnlichen Geruch hatte. Bei + 150° kam ein weniger flüchtiges, etwas gelbliches, aber stark nach Salbei riechendes Oel, welches nach der Formel $C^{12}H^{20}O$ zusammengesetzt war.

Das ältere Oel wurde dann mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat gemengt destillirt. Als dieses am Ende schmolz, wurde Wasserstoffgas entwickelt. Das dann übergehende Oel war farblos und von brennendem (?) Geruch. Es bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	82,65	22	82,79
Wasserstoff	12,52	40	12,29
Sauerstoff	4,83	2	4,93

Das zweijährige Oel, destillirt mit weniger Kalihydrat, gab zuerst ein Oel, welches bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	84,40	30	84,69
Wasserstoff	11,87	50	11,61
Sauerstoff	3,73	1	3,70,

und später gegen das Ende ein anderes Oel, w
ches bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	83,17	60	83,12
Wasserstoff	11,26	100	11,40
Sauerstoff	5,57	3	5,48,

und zuletzt wurde dasselbe Oel erhalten, wie
Ende der Destillation des älteren Oels mit Ka
$= C^{22}H^{40}O$.

Die Resultate dieser Analysen bieten das
teressante dar, dass die Salbeiöle, so lange Ka
hydrat nicht auf ihre Zusammensetzung eingew
hat, Oxyde von einem Radical sind, wel
Multipeln von C^6H^{10} entspricht, nämlich $2C^6$
$+ O$, $3C^6H^{10} + 2O$, $5C^6H^{10} + O$ und 10
$H^{10} + 3O$.

Im Uebrigen fand Rochleder, dass sich
Salbeiöl durch Salpetersäure in Harz und in
wöhnlichen Campher $= C^{10}H^{16}O$ verwandelt

Ysopöl.

Stenhouse*) hat das Ysopöl untersucht.
fängt erst bei + 142° an zu sieden und der
depunkt steigt nachher über + 180°, wobei
Oel gefärbt übergeht. Es glückte nicht, aus
flüchtigeren Theil durch Behandlung mit Kali
drat ein sauerstofffreies Oel zu erhalten.
wurden 3 Portionen von ungleicher Flüchtigk
analysirt. Die erste enthielt 4,82 Proc. und
letzte 9,24 Proc. Sauerstoff und 80,3 bis 84
Proc. Kohlenstoff.

*) Journ. f. pract. Ch. XXVII, 255.

Schnedermann *) hat unter Wöhler's Leitung das Calmusöl analysirt. Bei wiederholten fractionirten Destillationen ging zuerst ein Oel über, welches nur $1\frac{1}{2}$ Proc. Sauerstoff enthielt, und welches also hauptsächlich ein sauerstofffreies Oel, verunreinigt durch ein sauerstoffhaltiges, zu sein schien. Die Zusammensetzung des sauerstofffreien ist dann $= C^{10}H^{16}$, also wie die des Terpenthinöls. Es wurden zwei weniger flüchtige Theile des Oels analysirt, und diese zeigten sich gemengt.

Calmusöl.

	Siedepunkt $= +195^0$	Siedepunkt $= +260^0$
Kohlenstoff	80,82	79,53
Wasserstoff	10,89	10,28
Sauerstoff	8,29	10,19

Ich habe in den vorhergehenden Jahresberichten 1838, S. 291 u. 1843, S. 333 zwei ungleich beschaffene, aber procentisch gleich zusammengesetzte Körper angeführt, von denen der eine von Laurent *Hydrobenzamid* und der andere *Hydrure d'azobenzoelène* genannt worden ist. Beide bestehen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, und werden durch den Einfluss von kaustischem Ammoniak auf Bittermandelöl erhalten; die Formel des ersteren wird $= C^{21}H^{18}N^2$ und die des anderen $= C^{42}H^{36}N^4$ angenommen. Beide scheinen nicht als ternäre Radicale betrachtet werden zu können, sondern als Stickstoffverbindungen von einem organischen Radical $= C^{14}H^{12}$, für welches ich am angeführten Orte den Namen *Pikramyl* vorgeschlagen habe. Wahrscheinlich haben beide einerlei Formel $= 3C^{14}H^{12} + 2N$,

Producte der Metamorphose des Bittermandelöls. Hydrobenzamid.

*) Ann. der Ch. und Pharm. XLI, 374.

und unterscheiden sich nur durch einen ungl
chen isomerischen Zustand des Radicals, gleich
z. B. die Benzoësäure und Spiraeasäure. I
habe diese Einleitung in Bezug auf das für nöth
erachtet, was ich jetzt anzuführen beabsichtig
aus dem Grunde, weil kein Gedächtniss hinreich
die Menge von Verbindungen genau zu behalte
und sie zu unterscheiden, welche besond
Laurent beschrieben und mit nicht annehmba
Namen belegt hat. Der eine von diesen Körpe
Laurent's Hydrobenzamid, ist der Gegenst
einer Untersuchung von Rochleder*) gewe

Derselbe übergoss Bittermandelöl mit kau
schem Ammoniak und liess sie in einer versch
senen Flasche stehen. Nach 24 Stunden h
sich das Oel in eine gelbe Masse verwand
ähnlich ungebleichtem Wachse, die durch W
schen mit Wasser gehörig von Ammoniak be
und dann getrocknet wurde. Sie besteht a
einem Harz und aus Hydrobenzamid. Zur Sch
dung wurde sie in siedendem Alkohol aufgel
aus dem dann beim Erkalten das letztere in G
stalt eines krystallinischen Pulvers niederfiel. D
Harz, welches ungefähr nur $\frac{1}{10}$ von der Ma
beträgt, blieb in der Lösung zurück, und bild
nach deren Verdunstung eine stinkende, klebrig
gelbgrüne Masse.

Das krystallinische Pulver aber krystallisi
wenn man es in siedendem Alkohol aufgelöst h
beim Erkalten wieder aus, und wird dann m
schwachem Spiritus, worin es wenig löslich i

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLI, 89.

gewaschen. Es wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden (C = 75,815) aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	84,86	21	84,74
Wasserstoff	6,01	18	5,92
Stickstoff	9,13	2	9,32

Was also mit Laurent's Analyse (Jahresb. 1834, S. 291 übereinstimmt, wiewohl derselbe die Zusammensetzung anders berechnet.

Die Anzahl von Körpern, welche aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen, ist noch so beschränkt, dass eine Bestätigung der Analyse eines solchen Körpers immer grossen Werth hat. Das von Mitscherlich entdeckte Stickstoffbenzid war der erste Körper dieser Art, welcher bekannt wurde, und es gibt uns den Leitfaden, nach welchem die Zusammensetzung derselben betrachtet werden kann.

Die Hervorbringung dieses Körpers ist einfach. Das Bittermandelöl besteht aus 1 Atom Pikramyl = $C^{14}H^{12}$ und 2 Atomen Sauerstoff, es ist also Pikramyloxyd. Wenn 3 Atome Pikramyloxyd und 2 Aequivalente Ammoniak auf einander einwirken, so vereinigen sich die 6 Atome Sauerstoff aus dem Oxyd mit den 12 Atomen Wasserstoff des Ammoniaks zu 6 Atomen Wasser, während 3 Atome Pikramyl mit 2 Aequivalenten Stickstoff in Verbindung bleiben = $3C^{14}H^{12} + 2N$. Dies ist es, was ich im Uebrigen im Jahresb. 1843, S. 333, gezeigt habe. Daraus muss dann folgen, dass die in der angeführten Analyse angewandte Atomzahl doppelt so gross werden muss = $C^{42}H^{36}N^{4}$, und dass man sie Stickstoff-

pikramyl oder noch genauer Pikramyl-Sesquinit[...]
nennen muss.

Rochleder führt an, dass sich das Sti[...]
stoffpikramyl nicht durch Kochen seiner Lös[...]
in Alkohol in Pikramyloxyd und Ammoniak z[...]
setzt, was sich auch wohl aus der Zusamme[...]
setzung voraussehen lässt. Er bemerkt a[...]
dass er hierbei keine anderen Körper erh[...]
habe, z. B. nicht Azobenzoyl und Benzoylaz[...]
(Jahresb. 1839, S. 351), die nach Laurent [...]
bei erhalten werden müssten.

Dagegen hat Laurent *) erinnert, dass Ro[...]
leder das rohe Bittermandelöl angewendet h[...]
während er sie immer (bei 12 bis 15 Wiede[...]
lungen) aus selbst bereitetem Oel erhalten h[...]
Welches nun auch die Ursache der unglei[...]
Resultate beider sein mag, so kann es nicht [...]
einer fremden Einmengung in dem Oel beru[...]
dass Rochleder gerade das theoretisch ric[...]
Resultat erhalten hat; vielmehr sollte man [...]
muthen, dass durch grössere oder geringere [...]
mengungen von Cyanwasserstoffsäure andere [...]
ducte bedingt werden.

Rochleder's Zweck bei dieser Untersuch[...]
war, die Veränderungen zu bestimmen, we[...]
das Stickstoffpikramyl durch Behandlung mit [...]
schmolzenem Kalihydrat erleidet. Es wurde [...]
fein gestossenem Kalihydrat in einer silbe[...]
Schale bis zum Zusammenschmelzen erhitzt, [...]
Masse wurde dadurch zuerst gelblich, dann d[...]
kelgelb und zuletzt fast schwarz, und erst [...]

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 313.

dem dieser Punkt eingetreten war, begann eine Entwickelung von Ammoniak.

Die fast schwarze Masse wurde zu einem feinen Pulver gerieben und so lange mit Wasser ausgelaugt, als dieses noch Alkali auszog. Die Lösung in Wasser enthielt Kalihydrat, kohlensaures Kali und Cyankalium, aber es konnte keine Spur von Benzoësäure darin entdeckt werden. Während des Versuchs hatte sich eine brennbare Gasart entwickelt, die aus Wasserstoffgas bestand, gemengt mit $\frac{1}{4}$ bis nahe $\frac{1}{8}$ Kohlenwasserstoffgas im Minimum.

Das Wasser liess ein schönes gelbes Pulver zurück, welches kein Kali enthielt, und welches aus drei verschiedenen Stoffen bestand.

1. Aus einem gelben Oel in geringer Menge, von dem die Farbe herrührt. Dieses Oel wird zuerst bei dem Zusammenschmelzen gebildet, und nimmt man die Masse vom Feuer, wenn sie die Farbe von Gummigutt hat, so kann man viel davon erhalten. Von den beiden anderen Körpern wird es dadurch geschieden, dass es sich in Alkohol löst und darin aufgelöst bleibt. Es wurde nicht genauer untersucht.

Benzostilbin.

2. Aus *Benzostilbin* (von Benzoe und στιλβω, ich glänze, weil seine Krystalle sehr glänzend sind.) Es wird aus dem gelben Pulver durch Alkohol mit dem Oel zugleich aufgelöst, welches zu seiner Löslichkeit beiträgt. Aus dieser Lösung wird es durch Salzsäure oder Chlor niedergeschlagen, und hierzu sind 8 bis 10 Tropfen concentrirter Salzsäure oder 1 Cubiccentimeter Chlorgas auf 1 Pfund Alkohollösung hinreichend. Das Oel wird durch die Salzsäure zuerst blutroth

und darauf verschwindet die Farbe; durch Chlor wird es sogleich gebleicht. Man kann auch ohne sie das Benzostilbin erhalten, wenn man die gelbe Lösung abdestillirt, worauf es daraus anschiesst und dann mit Alkohol umkrystallisirt werden kann. Durch Salzsäure und Chlor wird es in sehr kleinen Krystallen niedergeschlagen, die aber zu grösseren zusammenwachsen, wenn man sie in einer Flasche mit Aether übergiesst, dieselbe verschliesst und ruhig stehen lässt.

Das Benzostilbin schmilzt bei + 244°,5; in höherer Temperatur sublimirt es sich bis auf einen Theil und der Rest wird zersetzt. Es ist äussert schwerlöslich in Alkohol, kann ohne Veränderung mit einer Kalilauge von 1,27 spec. Gewicht gekocht werden, und löst sich in Schwefelsäure mit blutrother Farbe. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	87,69	16	87,49
Wasserstoff	5,30	12	5,36
Sauerstoff	7,40	1	7,15

Rochleder berechnet die Formel zu $C^{31}H^{22}O^{2}$, aber er erhält dadurch fast ⅛ Procent Wasserstoff zu viel in der Analyse, was wohl als unmöglich angesehen werden muss.

Benzolon. 3. Aus *Benzolon*, welches zuletzt von den drei Producten gebildet wird. Unterbricht man die Operation, wenn die Masse gummiguttgelb geworden ist, so erhält man daraus nur Benzostilbin und das gelbe Oel. Um dieses Benzolon zu erhalten, muss die Masse erhitzt werden, bis sie schwarzbraun geworden ist. Dann wird die Masse ausgelaugt, zuerst mit Wasser dann mit

kaltem Spiritus, so lange dieser noch etwas auflöst und sich dadurch gelb färbt. Dabei bleibt ein feines, gelbweisses Pulver zurück, welches in gelinde erwärmter, concentrirter Schwefelsäure aufgelöst wird, die dadurch eine prachtvolle rothe Farbe bekommt. Bleibt etwas ungelöst übrig, so wird das Klare davon abgegossen und mit kleinen Portionen eines sehr verdünnten Alkohols verdünnt, wodurch das Benzolon in feinen weissen Krystallen niedergeschlagen wird, während die Flüssigkeit eine grüngelbe Farbe erhält. Sind die Krystalle nicht recht weiss, so werden sie noch einmal aufgelöst und niedergeschlagen. Es kann allerdings auch durch Wasser niedergeschlagen werden, aber man erhält es dann als eine amorphe Masse.

Es schmilzt bei + 248° und kann grösstentheils unverändert sublimirt werden. Es löst sich in gewöhnlicher Salpetersäure mit rothgelber Farbe und wird daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen. Rauchende Salpetersäure zersetzt es und bildet damit ein Harz. Kalilauge wirkt nicht darauf.

Wird das Benzolon und das Benzostilbin mit höchst concentrirter Kalilauge, in die man Stücke von trocknem Kalihydrat gelegt hat, gemengt und destillirt, so geht ein flüchtiges Oel über, welches in hohem Grade den Geruch der Geranieen hat.

Das Benzolon wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	84,65	11	84,84
Wasserstoff	5,17	8	5,04
Sauerstoff	10,18	1	10,12

Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieser Kör-
per in der Naphtinschwefelsäure enthalten. Di
Analyse des Barytsalzes dieser Säure führte
der wenig annehmbaren Formel $C^{11}H^{9}O\ddot{S}+\ddot{S}$
Ein halbes Aequivalent Wasserstoff kann ni
mit Wahrscheinlichkeit vermuthet werden, a
es stimmte mit der Analyse überein, welche i
als mit der Genauigkeit gemacht ansah, dass
nicht $\frac{1}{9}$ zu viel Wasserstoff hätte geben soll
Seitdem aber das Atomgewicht des Kohlenst
von 76,42 auf 75,12 herabgesetzt worden ist,
zeigt es sich in dem berechneten Resultat, da
der Wasserstoffgehalt 8 Atomen entsprechen ka
woraus dann wieder folgt, dass der Paarling
der Naphtinschwefelsäure eine Verbindung v
Benzolon mit schwefliger Säure, oder von d
Radical des Benzolons mit Schwefelsäure s
kann.

Benzoate d'hydrüre rectangulaire.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1839, S. 3
eines Körpers, der von Laurent aus Bitterm
delöl mit rauchender Schwefelsäure hervorgebr
worden ist, und der nach den dort angeführ
analytischen Resultaten vielleicht als aus $C^{14}H$
zusammengesetzt betrachtet werden kann, wel
aber nicht so zusammengesetzt betrachtet wu
(Einen damit isomerischen Körper s. Jahr
1843, S. 435). Laurent gibt an, dass dies
Verbindung auch erhalten wird, wenn man B
termandelöl mit Chlorschwefel behandelt. D
Gemenge erhitzt sich stark und entwickelt Sal
säure, und in 24 Stunden ist es in eine öl
tige, mit Nadeln gemengte Masse verwand

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 310.

die man mit einem Gemenge von Aether und etwas verdünntem Ammoniak schüttelt. Lässt man dann das Gemenge einige Zeit ruhig stehen, so erhält man auf dem Boden der die Lösung einschliessenden Flasche eine Schicht Schwefel, darüber eine Lösung von Salmiak in Wasser, und oben auf dieser eine Lösung des neuen Körpers in Aether. — Ich wiederhole hier, was ich im Jahresb. 1839, S. 363, bereits angeführt habe, nämlich dass dieser Körper vielleicht Schwefel als Bestandtheil enthält.

Product der Metamorphose des Zimmetöls. Cinnamyl-subnitrür.

Laurent *) gibt ferner an, dass sich frisch destillirtes Zimmetöl, wenn man sogleich einen Strom von trocknem Ammoniakgas hineinleitet, verdickt, ohne etwas abzusetzen. Wird es dann in einem warmen Gemenge von Alkohol und Aether aufgelöst, so schiessen daraus beim Erkalten schöne Nadeln von einem neuen Körper an, den er *Hydrure d'azocinnamyle* nennt, und welcher noch einmal umkrystallisirt werden muss. Dieser Körper schiesst in geraden Prismen an, die eine rectanguläre Basis haben und am Ende zweiseitig zugespitzt sind. Er ist farblos, ohne Geruch, schmilzt und erstarrt amorph und durchsichtig, zersetzt sich bei der Destillation und gibt ein Oel, während ein fester Körper zurückbleibt. Er ist unlöslich in Wasser, zersetzt sich nicht durch siedende Salzsäure, auch nicht durch Kalihydrat in Alkohol, aber durch Salpetersäure.

Er wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

---

*) Journ. f. pract. Ch. XXVII, 309.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	85,4	54	86,1
Wasserstoff	6,5	48	6,4
Stickstoff	7,6	4	7,5

Die Analyse hat 0,7 Procent Kohlenstoff zu wenig gegeben. Die Formel dürfte aber doch richtig sein. Das Zimmetöl hat bekanntlich eine grosse Neigung sich in $C^{18}H^{16}O^{2}$ zu verwandeln, welches die Zusammensetzung des einige Zeit aufbewahrten Zimmetöls ist. Wenn sich dann 3 Atome $C^{18}H^{16}O^{2}$ mit 2 Aequivalenten Ammoniak auf die Weise zersetzen, dass sich der Wasserstoff des Ammoniaks mit dem Sauerstoff des Oels in Wasser verwandelt, so erhält man ein *Cinnamyl-Subnitrür*, welches aus $3C^{18}H^{16} + 2N$ oder aus $C^{54}H^{48}N^{4}$ besteht. Es ist also dem Pikramyl-Subnitrür $= 3C^{14}H^{12} + 2N$ (Hydrobenzamid) vollkommen analog, und bildet mithin eine merkwürdige Zugabe zu der Geschichte von Körpern dieser Art.

Oel aus der Asa foetida.

Stenhouse*) hat das flüchtige Oel aus der Asa foetida untersucht. 16 Unzen Stinkasant liefern $\frac{1}{8}$ Unze Oel. Es ist gelblich, besitzt einen widrigen Geruch und einen anfangs milden, aber nachher scharfen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist $= 0,942$ bei $+ 15^{0}$. Es verharzt sich leicht in der Luft, beginnt bei $+ 163^{0}$ zu sieden, worauf sich dann der Siedepunkt bis zu $+ 190^{0}$ steigert. Es wurde das Oel von dreierlei Siedepunkten analysirt:

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 255.

Siedepunkt	$=+163^\circ$	$=+176^\circ$	$=+190^\circ$
Kohlenstoff	66,16	62,54	58,42
Wasserstoff	9,83	9,45	9,12
Schwefel.	29,98	20,12	16,88
Sauerstoff	1,03	7,89	15,58.

Es sieht also aus, als wenn es ein flüchtigeres, sauerstofffreies Oel enthielte, welches ein Sulfuret von einem zusammengesetzten Radical wäre, und ausserdem wenigstens ein Oel, welches entweder keinen Schwefel enthält, oder welches ein Oxysulfuret ist. Es vereinigt sich nicht, wie Senföl, mit Ammoniak. Stenhouse stellte mit diesen Oelen einige Reactionsversuche an, aber da sie zu keiner Aufklärung führten, so übergehe ich sie.

Coumarin.

Ich theilte im Jahresberichte 1841, S. 381, einige vorläufig angegebene Resultate von einer Untersuchung mit, welche Delalande über das Stearopten der Tonkabohnen, das Coumarin, angestellt hatte. Derselbe *) hat nun seine Versuche ausführlicher mitgetheilt.

Zur Bereitung desselben werden die Tonkabohnen zerschnitten und mit kaltem Alkohol von 0,833 ausgezogen. Der Alkohol wird wieder abdestillirt, und das rückständige, syrupdicke Liquidum lässt man erkalten, wobei das Stearopten daraus in kleinen, gelblichen Prismen anschiesst, die durch wiederholtes Umkrystallisiren so lange gereinigt werden, bis sie farblos geworden sind. Diese Krystalle gehören nach De la Provostaye zu dem rhombischen System, ein gerades rectanguläres Prisma bildend. Sie sind hart und knir-

*) Ann. d. Chem. et de Phys. VI, 343. 352.

schen zwischen den Zähnen. Das Coumarin riecht angenehm aromatisch, schmeckt brennend wi ein flüchtiges Oel, schmilzt bei + 50°, sied bei + 270° und destillirt unverändert über. E ist kaum löslich in kaltem Wasser, löst sich abe mehr in siedendem, woraus es beim Erkalten i äusserst feinen, glänzenden, weissen Nadeln a schiesst. Von Alkohol wird es leicht aufgelö Durch concentrirte Schwefelsäure wird es v kohlt. Verdünnte Säuren lösen es im Sieden u verändert auf. Mit höchst concentrirter Salpete säure gibt es eine eigenthümliche Verbindu Mit gewöhnlicher Salpetersäure bildet es im Si den Pikrinsalpetersäure. Durch kaustisches K wird es verändert, wie weiter unten angefü werden soll. Salzbilder wirken nicht dar Seine Lösung fällt keine Metallsalze; aber es v einigt sich mit Chlorantimon. Es wurde zus mengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	73,7	18	73,8
Wasserstoff	4,7	14	4,6
Sauerstoff	21,6	4	21,6

Tonkasäure.

Wird dieses Stearopten mit einer concentrir Kalilauge gekocht, so bildet sich, unter Entwi lung von Wasserstoffgas, eine neue Säure, d sich mit dem Kali vereinigt. Der Sauerstoff d Luft trägt dazu nichts bei. Aus der Lös wird die neue Säure durch stärkere Säuren i glänzenden durchsichtigen Blättern gefällt, di durch Auflösen in siedendem Wasser und Umkry stallisiren damit gereinigt werden. Diese Säu schmeckt bitter, röthet Lackmus, stösst beim Er hitzen einen erstickenden Dampf, wie Benzoë

säure, aus, aber sie kann nicht unverändert verflüchtigt werden, sondern sie giebt einen ölähnlichen sauren Körper und lässt ein Harz zurück. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Die freie Säure.			Das Silbersalz.		
	Gefund.	At.	Berechn.	Gefund.	At.	Berechn.
Kohlenstoff	66,2	18	66,3	40,3	18	40,0
Wasserstoff	5,0	16	4,8	2,6	14	2,5
Sauerstoff	28,8	6	28,9	18,1	5	18,0
Silberoxyd	—	—	—	40,0	1	39,5.

$= C^{18} H^{14} O^{5} + \dot{H}$, worin das Wasseratom gegen Basen ausgewechselt wird.

Die Bildung dieser Säure beruht dann darauf, dass sich 1 Atom von dem Stearopten mit 1 Atom Sauerstoff aus dem Wasser vereinigt, dessen Wasserstoff gasförmig entwickelt wird. Das Stearopten ist also ein niedrigerer Oxydationsgrad desselben Radicals, als die Säure, in so fern es nicht, gleichwie $\ddot{N}$, $\ddot{Cl}$ und $\ddot{Sb}$, eine Verbindung der Säure mit einem niedrigeren Oxydationsgrade ist. Dalalande nennt sie *Acide coumarique*, was wir mit *Tonkasäure* übersetzen können.

Wirft man dieses Stearopten auf schmelzendes Kali, so verwandelt es sich unter Entwicklung von Wasserstoffgas in Ueberspiraeasäure und in Kohlensäure, die sich mit dem Kali vereinigen. Aus $C^{18} H^{24} O^{5}$ entstehen 1 Atom Ueberspiraeasäure $= C^{14} H^{10} O^{5}$ und 4 Atome Kohlensäure.

Legt man kleine Portionen von dem Stearopten nach einander in kalte rauchende Salpetersäure, so lösen sie sich sogleich und ohne Gasentwicklung auf, aber die Temperatur erhöht sich dabei. Durch starke Verdünnung der Säure werden darauf schneeweisse Flocken daraus niedergeschla-

gen, welche, wenn man sie nach dem Wasch
und Trocknen in siedendem Alkohol auflöst, bei
Erkalten daraus in seideglänzenden Nadeln an
schiessen. Dieser Körper kann in kleiner Quan
tität unverändert sublimirt werden. Er ist nic
sauer, aber er löst sich in kaltem Kalihydrat m
rother Farbe auf, und Säuren scheiden ihn dar
mit unveränderten Eigenschaften wieder ab. Wi
er mit concentrirtem Kali gekocht, so entwick
sich Ammoniak, die Flüssigkeit färbt sich du
kelblau, und Säuren bilden darin einen kern
braunen Niederschlag. Er wurde zusammeng
setzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	56,70	18	56,7
Wasserstoff	3,15	12	3,0
Stickstoff	7,64	2	7,3
Sauerstoff	32,51	8	33,0

$= C^{18}H^{12}O^{3} + \dddot{N}$. Bei seiner Bildung hat al
das Stearopten 2 Atome Wasserstoff und 1 At
Sauerstoff verloren, die sich zu Wasser verein
ten, und der neue Körper hat sich mit 1 At
Salpetersäure vereinigt. Aber es kann auch an
ders zusammengesetzt sein, z. B. $= C^{18}H^{12}$
$+ \dddot{N}$, was sich wohl mit seiner Eigenschaft v
trägt, dass er nicht sauer ist, und mit der Far
die er der Verbindung mit Kali ertheilt.

Delalande nennt ihn *Nitrocoumarine* u
betrachtet ihn nach der gewöhnlichen Dumas
schen Typen-Theorie als 1 Atom Stearopt
worin 2 Atome Wasserstoff durch 2 Atome Stic
stoff und 4 Atome Sauerstoff substituirt wor
sind, welche beiden letzteren darin die Rolle von
2 Atomen Wasserstoff spielen.

Wird das Stearopten in einer Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure erhitzt, so löst es sich darin unter Entwicklung einer Menge von kleinen Gasblasen, deren Natur nicht untersucht wurde, auf. Beim Erkalten schiessen citronengelbe Krystalle daraus an, welche durch Wasser zersetzt werden, indem sie Antimonoxyd, gemengt mit feinen weissen Nadeln abscheidet, und Salzsäure von dem Wasser aufgelöst wird. Nach einer damit angestellten Analyse, bestehen sie aus 1 Atom Stearopten und 1 Atom Antimonchlorid $= C^{16}H^{14}O^{4}SbCl^{3}$. Aber er hat kein Vertrauen auf seine Analyse. Die gelbe Farbe der Verbindung, so wie die Luftblasen, welche sich bei ihrer Bildung entwickeln, scheinen auch dieses Misstrauen zu bestärken.

Campher.

Claus*) hat das Verhalten des Camphers zu Salzbildern untersucht. Bekanntlich wirkt der Campher schwierig auf diese ein. Er fand auch, dass sich derselbe, nachdem er feingerieben und in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche einige Wochen lang so aufbewahrt gewesen war, dass er am Tage dem unmittelbaren Sonnenlichte ausgesetzt wurde, nicht bemerkenswerth verändert hatte. Wurde dagegen der Campher mit Antimonchlorid gemengt und im Wasserbade erhitzt, so fand eine starke Einwirkung statt, bei der sich Salzsäuregas mit Heftigkeit entwickelte, und der Campher in eine rothbraune, dicke Masse verwandelt wurde. Man findet nicht angeführt, ob die Einwirkung des Antimonchlorids bis zur Vollendung fortgesetzt wurde, und anstatt das

*) Journ. f. pract. Chem. XXV. 257.

Antimonchlorid mit Salzsäure von dem meta-
phosirten Campher abzuscheiden, schüttelt
das Gemenge mit Wasser, wodurch er die
tamorphosenproducte gemengt mit Antimon
bekam, woraus er sie dann durch Alkohol
zog. Der Alkohol liess beim Verdunsten
weiche, harzähnliche Masse zurück, die
aromatischen, nicht campherähnlichen Geruch
einen brennenden Geschmack besass. Di
Körper wurde der trocknen Destillation u
worfen, wobei er Salzsäuregas gab und ein
siges, ölartiges, wohlriechendes und pfeffe
schmeckendes Liquidum, welches anfangs fa
und nachher gefärbt war, und in der Re
blieb eine schwarze Kohle zurück. Aus de
Alkohol ausgezogenen Antimonoxyd löste A
ein Harz auf, von dem er eine grünliche L
bekam, und liess beim Verdunsten einen sch
braunen Körper zurück. Weiter geschah
nichts.

Darauf löste er drei Unzen Campher in
Unze Phosphorsuperchlorür auf und leitete
gas durch die Lösung. Im Anfange wurde
Chlorgas absorbirt und Salzsäuregas, wo
sich die Masse erwärmte, mit vieler Lebhaft
entwickelt. Aber diese Absorption nahm
einigen Stunden so ab, dass die Einwirkung
Chlors durch Wärme unterstützt werden m
Nach 24 Stunden ging das Chlorgas grössten
unverändert durch die Lösung. Die Masse
nun klar, etwas gelblich und schwerflüssig
Canadabalsam. Der Chlorphosphor wurde
mit Wasser zersetzt und darauf wurde das
gelöste mit kohlensaurem Natron behandelt,

den Rest von den Säuren daraus auszuziehen, wobei es sich in ein rahmähnliches Gemenge verwandelte, welches nach dem Auswaschen im Wasserbade in einem Strom von trockner Luft getrocknet wurde, wobei eine durchsichtige, fast farblose Masse zurückblieb, welche die Consistenz einer Salbe, einen angenehmen aromatischen Geruch und einen scharfen Geschmack hatte. Sie war neutral, unlöslich in Wasser, was aber durch eine kleine Quantität davon ein rahmähnliches Ansehen erhielt, und leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Sie brannte, so lange man die in die Lichtflamme hielt, verlosch aber sogleich, wenn sie daraus entfernt wurde. Bei + 100° hatte sie die Consistenz von Baumöl, und in höherer Temperatur wurde sie zersetzt, unter Entwickelung von Salzsäuregas und unter Ueberdestillirung von chlorhaltigen wohlriechenden Oelen; das zuerst übergehende war farblos; das folgende rosenroth, dann grün und zuletzt braun. In der Retorte blieb Kohle zurück. Wurde sie mit einem Tropfen Antimonsuperchlorid vermischt, so färbte sie sich für einige Augenblicke purpurroth, darauf schön blau und durch einen geringen Zusatz von Wasser grün. Die Analyse dieses Körpers wies aus, dass er Chlor enthielt, das sich mit einer gleich grossen Anzahl von Wasserstoffatomen ausgewechselt hatte, dass aber diese Auswechselung bei einem unbestimmten Verhältnisse stehen geblieben war, woraus er den Schluss zieht, dass er eine Verbindung von zwei Stoffen gewesen sei.

Als er in diese geschmolzene Verbindung noch mehr Chlor einleitete, bis sie nach dem Erkalten das Ansehen von weissem Wachs bekommen hatte,

waren darin noch nicht völlig 12 Atome W[illegible]
stoff gegen 12 Atome Chlor ausgewechselt. [illegible]

Brom verhält sich zu Campher eben[illegible]
Chlor.

Jod wirkt auf den Campher anders ein. C[illegible]
mengte gleiche Gewichttheile Jod und Cam[illegible]
in einer Retorte, liess sie darin zu ihrer w[illegible]
selseitigen Einwirkung einige Tage stehen, [illegible]
destillirte dann das Gemenge im Sandbade. [illegible]
$= 120^{\circ}$ kam die Masse ins Sieden, wobei [illegible]
wasserstoffsäure in einem gleichmässigen [illegible]
entwickelt wurde, und der Siedepunkt [illegible]
bis auf $+ 200^{\circ}$ stieg, während sich in der V[illegible]
lage ein dünnflüssiges, braunes, ölartiges D[illegible]
lat ansammelte, was fortgesetzt wurde, bi[illegible]
Dämpfe von dem braunen Oel in der R[illegible]
verschwunden waren, welche dann eine sch[illegible]
im Sieden befindliche Masse enthielt.

Das Destillat bestand aus zwei Schic[illegible]
Die obere und reichlichste war ein braunes [illegible]
und die untere, ziemlich geringe war ein[illegible]
jodhaltiger Jodwasserstoffsäure gesättigtes W[illegible]

Das braune Oel, welches das hauptsäch[illegible]
Product dieser Operation ist, enthält dr[illegible]
schiedene Oele, welche Jod aufgelöst ha[illegible]
welches daraus durch Schütteln mit Queck[illegible]
ausgezogen wird, wodurch die braune Farbe [illegible]
schwindet und das Liquidum farblos wird.

Das Oel wird grösstentheils von einer [illegible]
Verbindung von Kohlenstoff und Wasserstoff [illegible]
Sauerstoff ausgemacht, die er *Camphin* ge[illegible]
hat. Das zweite Oel, wodurch es die Eigen[illegible]
besitzt, nach dem Schütteln mit Blutlaugen[illegible]
und darauf erfolgtem Klären im reflectirten Lic[illegible]

bläulich zu scheinen, ist *Colophen*, und das dritte, ein neues elektronegatives flüchtiges Oel, *Campherkreosot* genannt worden.

Diese Oele werden auf folgende Weise geschieden: Man destillirt das rohe, noch nicht von Jod befreite Oel, ohne die Temperatur in der Retorte + 180° übersteigen zu lassen, wodurch jodhaltiges Camphin übergeht. Darauf wird die Vorlage gewechselt und die Temperatur erhöht, wo dann die beiden anderen Oele überdestilliren in Gestalt eines braungrünen dicken Oels, welches wie Kreosot riecht.

Diese beiden Oele werden dadurch geschieden, dass man sie mit einer starken Lösung von Kalihydrat behandelt, welches das Campherkreosot auflöst, dessen Geruch dadurch ganz verschwindet, und das Colophen zurücklässt.

Colophen.

Das *Colophen* wird durch Rectification zuerst über wasserfreier Kalkerde und darauf über Kalium gereinigt. Es ist ein dickes, gelbliches Oel, welches schön ins Violette schillert. Es hat einen milden Geschmack und einen angenehmen Geruch welcher dem der Veilchen ähnlich ist. Sein Siedepunkt ist sehr hoch. Es lässt sich entzünden und brennt mit einer leuchtenden, russenden Flamme, ist unlöslich in Wasser und in Spiritus, aber löslich in Alkohol, Aether, Terpenthinöl, Petroleum und Camphin. Löst man 2 Tropfen Oel in zwei Drachmen Alkohol und wirft ein wenig thierische Kohle auf den Gefässboden der Lösung, so wird dieselbe im reflectirten Lichte dunkelblau. Diesen Dichroismus hat wahrscheinlich den Namen veranlasst, weil Deville (Jahresb. 1842, S. 342) ein Oel beschrieben hat, er-

halten aus Terpenthinöl durch Schwefel..., welches denselben Dichroismus besitzt. Claus lässt es dahin gestellt, ob sie identisch sind. Bis dahin, wo dies ausgemittelt worden ist, wäre es unrichtig, beiden einerlei Namen zu geben.

Campher-kreosot.

Das *Campherkreosot* wird durch eine S... von dem Kali abgeschieden, gewaschen, getrocknet und über wasserfreie Kalkerde destillirt. Es ist leichter wie Wasser, coagulirt Albumin und wird von kaustischem Alkali aufgelöst. Schweitzer hat diesen Versuch wiederholt und behauptet, dass das Campherkreosot mit dem von ihm beschriebenen Carvacrol (Jahresb. 1843, S. ...) identisch sei, mit dem es vollkommen den Geruch hat. Aber wenn auch beide denselben Geruch haben, so schwimmt das Campherkreosot auf Wasser, während das Carvacrol darin untersinkt, wenn alles richtig angegeben worden ist.

Camphin.

Das *Camphin* wird aus dem unter ... überdestillirten rohen Oel auf die Weise erhalten, dass man es noch einmal rectificirt, indem man eine Portion davon in der Retorte zurücklässt, die durch Campher verunreinigt sein kann. Dann wird es mit einer starken Kalilauge geschüttelt, welche den grössten Theil von dem Jod wegnimmt, dann ein Paar Mal über mit Kalk gemengtes Kali-hydrat destillirt und nun ein Mal über Kalium. Die Probe, dass es rein ist, besteht darin, dass sich Kalium darin schmelzen lässt und seinen Metallglanz behält, und dass eine kleine Probe davon, wenn man sie der Einwirkung

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 118.

...lorgas aussetzt, sich nicht rosenroth oder braun
...ht, wodurch die geringsten Quantitäten von
...l darin entdeckt werden. Ist es nicht rein, so
...s es über Kalium rectificirt werden.

Es bildet ein farbloses, dünnflüssiges Oel,
...lches angenehm riecht wie ein Gemenge von
...scatblumen und Terpenthinöl. Sein specif.
...wicht ist = 0,827 bei + 25°, und sein Sie-
...punkt fällt zwischen + 165° und + 170°. Es
...tillirt leicht und unverändert über, brennt mit
...chtender, russender Flamme, löst sich nicht in
...asser und in Spiritus, aber wohl in Alkohol,
...ther, Terpenthinöl und Petroleum. Von Kali-
...ge und von verdünnten Säuren wird es nicht
...gegriffen. Concentrirte Schwefelsäure wirkt in
... Kälte nicht darauf, aber sie wird etwas gelb-
... dadurch. Nordhäuser Schwefelsäure wird
...durch braun, und in der Wärme entwickelt
... schweflige Säure. Salpetersäure von gewöhn-
...cher Stärke wirkt in der Kälte wenig darauf
... Rauchende Salpetersäure greift es mit Hef-
...keit an und färbt dasselbe roth. Nach einer
...zen Einwirkung ist die rothe Farbe verschwun-
..., und das Camphin nur noch gelb. Dann ist
... ein nach Zimmet riechendes Oel, welches Be-
...ndtheile der Säure enthält. Lässt man die
...lpetersäure lange Zeit darauf einwirken, so
...wandelt es sich in ein dickes rothes Oel, wel-
...ches sich mit Kali vereinigt und diesem einen
...tteren Geschmack ertheilt. Diese Verhältnisse
...hätten verdient, dass sie verfolgt worden wären,
...dem sie gewiss zu sehr wichtigen Resultaten
geführt haben würden. Salzsäure in flüssiger Form
wirkt nicht darauf ein, und ihr Gas wird wenig

davon absorbirt. Chlor und Brom wirken [illegible]
darauf ein und entwickeln Wasserstoff[illegible]
daraus. Jod wirkt wenig darauf ein, [illegible]
wird davon aufgelöst, und die gesättigte [illegible]
ist dunkelbraun.

Es wurde zusammengesetzt gefunden (C = 76,43) aus:

	Gefunden		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	87,29	87,38	18	87,327
Wasserstoff	12,72	12,85	32	12,6[illegible]

= C^9H^{16} oder $C^{18}H^{32}$. Von der Form[illegible] Terpenthinöls unterscheidet es sich also [illegible] man seine Formel zu C^9H^{16} nimmt, um 1 [illegible] Kohlenstoff weniger. Dieses Oel hat ein[illegible] ähnliche Zusammensetzung wie das Oel, [illegible] Delalande (Jahresb. 1843, S. 341) aus Ca[illegible] säure durch wasserfreie Phosphorsäure [illegible] und welches derselbe Camphelèn nennt. [illegible] der Siedepunkt dieses Körpers ist aus [illegible] und also 40 Grade niedriger, wie der des [illegible] phins. Claus vergleicht es auch mit Walt[illegible] Menthèn (Jahresb. 1840, S. 483), für [illegible] der letztere jedoch die Formel $C^{20}H^{36}$ ge[illegible] hat, welche von der procentischen Zusam[illegible] setzung des Camphins wenig abweicht.

Chlor und Brom substituiren Wassersto[illegible] dem Camphin. Es wird dadurch um [illegible] sistenter, je mehr es von dem Salzbilde[illegible] nimmt, und es erhält ein grösseres specif. [illegible] wicht, behält aber einen aromatischen terpen[illegible] ähnlichen Geruch. Sonnenlicht treibt diese [illegible] wirkung noch weiter, so dass die Verbind[illegible] die Dicke von venedischem Terpenthin bekomm[illegible] aber es bleibt farblos und neutral. Der Verfas[illegible]

welcher der Typentheorie in ihrer crasseren ergeben zu sein scheint, gibt nach ein Paar alysen von Verbindungen, die auf einem unstimmten Punkt stehen geblieben waren, Formeln für die Auswechselung von Wasserstoff gen Chlor, Aequivalent für Aequivalent.

Campheramid.

Laurent*) gibt an, dass wenn man wasserie Camphersäure in wasserfreiem Alkohol aufst, in die Lösung trocknes Ammoniakgas leitet, d dann die Flüssigkeit ziemlich stark erhitzt, ch Verdunstung des Alkohols ein syrupartiger rper erhalten wird, der sich nicht im Wasser löst und nicht durch kalte Salzsäure zersetzt d, welcher aber durch Behandlung mit Kalidrat camphersaures Kali und Ammoniak liefert. wurde nicht analysirt. Aber offenbar kann $C^{10}H^{14}N$, $C^{10}H^{14}O + NH$, oder $C^{10}H^{14}O^{2} +$ (Amid) sein.

Fermentolea.

Bley**) hat aufs Neue einige sogenannte Fermntolea hervorgebracht, d. h. solche Oele, die rch Gährung von frischen Pflanzen mit Wasser bildet werden. Er liess Herba Millefolii mit men in Wasser gähren und destillirte darauf e gegohrene Masse. Das natürliche blaue Oel urde von dem Destillat abgenommen, und das, s in diesem aufgelöst sein konnte, mit Aether fgenommen. Das aetherhaltige Wasser wurde auf mit Kochsalz gemengt, wodurch sich der ther mit einem darin aufgelösten flüchtigen l abschied, welches bei der Verdunstung des thers zurückblieb. Dieses Oel war sehr ver-

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 314.
**) Arch. der Pharm. XXX, 167.

schieden von dem blauen, natürlichen. Es ro[ch]
weinartig gewürzhaft, schmeckte bitter und hi[n]-
terher scharf. Von dem Dampfe wurden die [Au]-
gen stark gereizt. Es war löslich in Alk[ohol],
Aether und fetten Oelen. Bley glaubt, da[ss]
dieses Oel durch die Gährung gebildet wor[den]
wäre.

Aus Echium vulgare erhielt er auf ähnl[iche]
Weise durch Gährung ein flüchtiges Oel von [...]
gelber Farbe, welches leichter als Wasser [...]
und wie die früher hervorgebrachten Oele [...]
derselben Art roch. Der Geruch haftet lang[e an]
dem womit das Oel in Berührung kommt. [...]
sehr flüchtig, löst sich wenig in Wasser, [ob]-
wohl dieses seinen Geruch annimmt, leicht [da]-
gegen in Alkohol und in Aether. Mit kaustisch[em]
Kali gab es ein seifenartiges Gemenge.

46 Pfund Brennnesseln, Urtica urens, g[aben,]
als sie auf dieselbe Weise behandelt wur[den,]
⅛ Loth eines flüchtigen Oels, welches dem [vor]-
hergehenden ganz ähnlich war, aber einen [...]
benderen Geruch besass.

Fuselöl.

Kolbe*) hat in Wöhler's Laboratorium [ei]-
nige Fuselöle aus Kornbranntwein untersucht. [Das]
Riechende darin war dasselbe Oel, welches [Mul]-
der (Jahresb. 1839, S. 339, wo es Kornöl gen[annt]
wird), beschrieben und analysirt hat, aber es [be]-
trug darin nicht mehr, als höchstens ein [...]
Procent davon. Das Uebrige war oenanth[saures]
Aethyloxyd, freie Oenanthsäure und freie [Mar]-
garinsäure, die das Meiste ausmachte.

In Bezug darauf hat Mulder**) das Fusel[öl]

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI. 53.

**) Scheik. Onderzoekingen etc. 3 Stuk. p. 296.

[illegible] Neuem untersucht, welches in einer Brennerei in Schiedam gewonnen war. In diesem [illegible] fand er eine kleine Portion Margarinsäure. [illegible] man an den Orten, wo die Destillation mit einer concentrirten Malsche geschieht, häufig Butter zuzusetzen pflegt, um das Ueberkochen oder Sprützen der Masse zu verhindern, so vermuthet er, dass sich dadurch viel Margarinsäure dem Fuselöl einmengen könne.

Kolbe's Fuselöl war jedoch nach den gleich anfangs angestellten Erkundigungen ohne Anwendung von Butter erhalten. Mulder bemerkt übrigens, dass sich bei der Destillation der Oenanthsäure jedesmal Margarinsäure bilde.

Gaultier de Claubry*) hat das Fuselöl aus dem von Runkelrüben bereiteten Branntwein untersucht. Im rohen Zustande ist es mit dem Kartoffelfuselöl identisch und hat auch dieselbe Zusammensetzung $= C^{10}H^{24}O^{2}$, aber durch Behandlung mit Schwefelsäure verwandelt es sich in ein Gemenge von vier verschiedenen flüchtigen Oelen, nämlich in

1. $C^{10}H^{22}O^{2}$, welches farblos ist, bei $+ 96^{0}$ siedet, durchdringend und betäubend riecht und sehr bitter schmeckt.

2. $C^{10}H^{22}O$, welches farblos ist, ätherartig riecht, geschmacklos ist, bei $+ 170^{0}$ siedet und Schwefelsäure roth färbt.

3. $C^{10}H^{20}$, welches wie faule Aepfel riecht, bei $+ 160^{0}$ siedet, sich nicht in Schwefelsäure auflöst und diese auch nicht färbt. Und in

---

*) Ann. de Ch. u. Pharm. XLIV, 127.

4. $C^{10}H^{22}O^{2}$ (gleichwie Nr. 1), welches [illegible] aber nicht bitter schmeckt, ätherartig riecht, [illegible] welches ein Gemenge von dem vorhergehend[illegible] mit einem vierten, welches nicht abgeschi[illegible] werden konnte, sein kann.

Welchen Werth diese summarischen Ang[illegible] haben, ist unmöglich zu sagen, so lange [illegible] Untersuchung nicht in ihrem ganzen Umfange [illegible] kannt gemacht worden ist. Wird das Kar[illegible] Fuselöl als ein Alkohol betrachtet, so ist N[illegible] der Aldehyd davon, Nr. 2 der Aether de[illegible] und Nr. 3 mit Weinöl analog.

Harze. Copaivabalsam.

Ich habe in meinem Lehrbuche der Ch[illegible] (dritte deutsche Aufl. VII, 42) gezeigt, dass [illegible] die elektronegativen Harze in dem vene[illegible] Terpenthin mit Salzbasen vereinigen, ohne [illegible] flüchtige Oel, mit dem sie darin verbunden [illegible] abzuscheiden. Diese Verbindung kann also [illegible] gepaarten Säuren verglichen werden, aus [illegible] der Paarling nicht durch Basen ausgetrieben [illegible] Fällt man die neutrale Verbindung des ve[illegible] schen Terpenthins mit Kali durch Salze [illegible] Erden und Metallen, so erhält man pulverför[illegible] Niederschläge, in denen das Terpenthinöl che[illegible] gebunden ist, und welche ausgewaschen und ge[illegible] trocknet werden können, ohne dass sie ihre [illegible] verförmige Beschaffenheit verlieren, und [illegible] dass sich die Gegenwart des Terpenthinöls [illegible] den Geruch darin entdecken lässt. Verbindet [illegible] aber die Base mit einer stärkeren Säure, so [illegible] hält man den natürlichen Balsam mit seinen ge[illegible] wöhnlichen Eigenschaften wieder, und das Oel [illegible] kann daraus auf die gewöhnliche Weise abgeschieden werden. Diese Eigenschaft scheint den na-

[illegible]rlichen Balsamen, welche elektronegative Harze [illegible]thalten, im Allgemeinen anzugehören. Man [illegible]t schon lange gewusst, dass sich der Copaiva-[illegible]lsam mit Talkerde zu einer festen Verbindung vereinigt. Thierry*) hat gezeigt, dass 15 Th. [illegible]opaivabalsam 1 Th. Kalkhydrat, wenn man sie [illegible]ig mengt und das Gemenge einige Stunden [illegible]g an einen warmen Ort stellt, auflösen und [illegible]it beim Erkalten fest werden, ohne dass sich [illegible]el daraus abscheidet. Dies ist dieselbe Art von [illegible]erbindung.

Copal.

Filhol**) hat den Copal einer Untersuchung [illegible]erworfen. Er stellt drei Hauptarten von die-[illegible] Harz auf, nämlich den ostindischen, afrika-[illegible]chen und westindischen Copal. Der erstere [illegible]mmt am häufigsten im Handel vor, der zweite [illegible] der seltenste und der dritte wird selten im [illegible]ndel angetroffen, weil er weniger hart ist und [illegible]shalb nicht gesucht wird.

Er analysirte durch Verbrennung mehrere Sor-[illegible] davon mit folgenden Resultaten:

	Cop. v. Calcutta	v. Bombay	v. Madagascar
Kohlenstoff	80,66	79,70	79,80
Wasserstoff	10,57	9,90	10,78
Sauerstoff	8,77	10,40	9,42

Ein Copal v. Calcutta, der in Pulverform einen [illegible]onat lang dem Zutritt der Luft an einem warmen [illegible]rt (étuve) ausgesetzt gewesen war, und ein Copal, [illegible]er beim Pulverisiren geschlämmt wurde und nach-[illegible]er gleichfalls lange Zeit dem Zutritt der Luft aus-

*) Journ. de Ch. et de Pharm. I, 310.
**) Daselbst, 301. 507.

gesetzt worden war, wurden mit folgenden Re-
sultaten analysirt:

	Nr. 1,	Nr. 2.
Kohlenstoff	77,05	71,34
Wasserstoff	10,06	9,22
Sauerstoff	12,89	19,41.

Die Ursache dieser Veränderungen hängt, wie
schon Unverdorben gezeigt hat, davon ab,
dass die weniger löslichen Harze Sauerstoff ab-
sorbiren und sich dadurch in lösliche verwandeln.
Auch waren beide Proben in Alkohol und Aether
löslich. Derozier hat seine Bereitung von Co-
pal-Firniss darauf gegründet, indem er den pul-
verisirten Copal schlämmt und dann der L[illegible]
aussetzt, bis er völlig löslich geworden ist.

Filhol wiederholt an mehreren Stellen, d[illegible]
seine Resultate nicht mit denen von Unverdo[illegible]
ben, so wie nicht mit denen, welche ich [illegible]
meinen Versuchen in meinem Lehrbuche angege-
ben habe, übereinstimmten. Inzwischen bestätig[illegible]
sie die von Unverdorben, aber er hat [illegible]
Harze, welche er erhielt, nicht so ausführli[illegible]
studirt, dass eine bestimmte Vergleichung zw[illegible]
schen ihnen und denen von Unverdorben ge-
macht werden kann. Geringe Farben-Verschie-
denheiten beruhen gewöhnlich auf Zufälligkeiten.
Die Abweichung von meinen Resultaten liegt of-
fenbar darin, dass der Copal, welcher zu meinen
Versuchen angewendet wurde, so lange verwahrt
worden war, dass er nichts mehr von den unlös-
lichen Harzen enthielt.

Er unterwarf den ostindischen Copal einer
Analyse, wobei er Unverdorben's Methode
befolgte und dieselben Resultate erhielt.

Das *Alphaharz* fand er zusammengesetzt (C = 75,0) aus:

	Das Harz für sich.	Das Harz verbunden mit Pb.		
	Gefunden.	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,91	77,12	40	77,18
Wasserstoff	10,13	10,03	62	9,93
Sauerstoff	12,96	12,85	5	12,89.

Atomgewicht = 3886,87, und durch eine directe Analyse des Bleisalzes = 3911.

Das Betaharz fand er bei zwei Analysen ebenso zusammengesetzt wie das vorhergehende, von dem es also eine isomerische Modification ist. In dem oben angeführten oxydirten Copal war also das Harz Nr. 1 Alpha- und Betaharz, aber Nr. 2 muss nicht mehr Copal gewesen sein, weil alle übrigen Harze kohlenstoffreicher sind, als die Alpha- und Betaharze. Ein characteristischer Unterschied zwischen diesen beiden Harzen besteht darin, dass das Kupferoxydresinat von dem Alphaharz grünblau, unlöslich in Alkohol und auflöslich in Aether ist, während das von dem Betaharz rein grün und selbst in schwächerem Alkohol, so wie auch in Aether löslich ist, wie dies schon Unverdorben fand.

Das Gammaharz fand er zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	80,70	40	81,37
Wasserstoff	10,43	62	10,49
Sauerstoff	8,87	3	8,14

Die Analyse hat 0,67 Proc. Kohlenstoff zu wenig gegeben.

Dieses Harz berechnet er aber doch so, dass es ein niedrigerer Oxydationsgrad von demselben

Radical gewesen sei, welches in den beiden vorhergehenden enthalten ist.

Das *Deltaharz* wurde nicht analysirt.

Das *Epsilonharz* fand er zusammengesetzt aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	81,16	40	83,638
Wasserstoff	10,54	62	10,786
Sauerstoff	8,30	2	5,576

Hier hat er jedoch die Theorie die Erfahrung beherrschen lassen. Es ist offenbar nach der Formel für das Gammaharz zusammengesetzt und damit isomerisch sein. Um nicht die Abweichung der Theorie von dem Resultat der Analyse vor Augen zu legen, führt er die Formel an, ohne sie mit dem danach berechneten Resultat zu begleiten.

Einen sogenannten Copal tendre von Ostindien fand er zusammengesetzt aus:

Kohlenstoff	85,3
Wasserstoff	11,5
Sauerstoff	8,2.

Es war ein schönes, durchsichtiges, farbloses Harz, welches bei + 100° schmolz, sich wenig löste in wasserfreiem Alkohol, aber leicht und vollkommen in kaltem Terpenthinöl. (Dammarharz?).

Pflanzenfarben. Veränderung derselben in dem prismatischen Farbenbilde.

Herschel*) hat verschiedene Versuche über das Verhalten der Pflanzenfarben in dem prismatischen Farbenbilde angestellt. In Rücksicht auf die bekannte Farbenveränderung, welche die gelbe Farbe des Guajacharzes durch das rothe Licht erleidet, und welche sie auch in einer gewissen

*) Phil. Mag. XXI, 225.

...n und Chromoxyd niederge-

...nde Reinigungsmethode ...ie alle bisher ver-...m diesen Körper ...alten. ...eriebenen ...lasche, ...e zur ...cht dann ...ung von Na-...d füllt mit die-... an, worauf man selbst überlässt. Das ...nd eine so tiefe gelbrothe ... den Rändern durchsichtig ist. ... wie bereits bekannt war, eine Me-...s Traubenzuckers ein, wodurch sich ...xydul mit Wasserstoff zu Isaténoxydul ver-...welches von dem Natron aufgelöst wird. Nach ...gung dieser Veränderung und nachdem sich ...ssigkeit geklärt hat, wird sie durch einen ...klar abgenommen. Diese Lösung hat die ...chaft, dass sich nicht das Indénoxydul in ...ben Augenblick, wo es sich wieder bildet, ...schlägt, wie dies mit Lösungen in Wasser ...det, sondern die Flüssigkeit durchläuft alle ...en von Roth und Violett bis in Blau, und ...dénoxydul setzt sich in dem Maasse, wie ...uft zutreten kann, in mikroscopischen Kry-...chuppen daraus ab, deren Grösse von der ...elligkeit abhängt, womit die Oxydation statt-

Reinigung des Indigblau's.

*) Journ. f. pract. Chem. XXVIII, 16.

Indigo. Probe auf seine Reinheit.

Schlumberger*) hat verschiedene Vorschriften mitgetheilt, um mittelst Chlorkalk den im Handel vorkommenden Indigo auf den Gehalt an reinem Indigblau zu prüfen. Da dies eigentlich in die Technologie gehört, so begnüge ich mich damit, auf die Arbeit zu verweisen.

Er erklärt diese Probe für ganz zuverlässig. Es wäre sonderbar, wenn dem so wäre, da Chlor auf alle Gemengtheile des rohen Indigo's einwirkt. Der Werth, welchen diese Probe besitzt, kann nur in der grösseren Schnelligkeit liegen, mit der die Reaction auf das Indigblau ausgeübt wird.

Dana**) hat eine andere Methode angegeben, nach welcher man den Indigo mit kohlensaurem Natron kocht, während dessen Zinnchlorür zugesetzt wird. Aus der klaren Lösung wird der Indigo durch eine Lösung von Kalibichromat niedergeschlagen, die Flüssigkeit filtrirt und der Niederschlag mit siedender verdünnter Salzsäure gewaschen, wodurch Chromoxydhydrat ausgezogen wird, worauf man den Indigo trocknet, wägt und zu Asche verbrennt, deren Gewicht davon abgezogen wird. Wird diese Prüfung mit kaustischem Kali ausgeführt, so hat man den Vortheil, dass, so lange sich Zinnoxydul in dem Kali aufgelöst befindet, kein Indigblau aus der Lösung niederfällt, weshalb das Ungelöste mit einer Lösung von Zinnoxydul in Alkali gewaschen werden kann; wenn dann das Chromat hinzukommt, bleibt das Zinnoxyd aufgelöst, während das

*) Journ. f. pract. Chem. XXVI, 217.

**) Daselbst, 398.

anderes als Indigblau und Chromoxyd niedergeschlagen werden.

Fritzsche*) hat folgende Reinigungsmethode des Indigblau's angegeben, die alle bisher versuchten zu übertreffen scheint, um diesen Körper in chemisch reinem Zustande zu erhalten.

Reinigung des Indigblau's.

Man bringt 1 Th. rohen, zu Pulver geriebenen Indigo und 1 Th. Traubenzucker in eine Flasche, welche 40 Th. Wasser fasst, füllt dieselbe zur Hälfte mit heissem Alkohol an, vermischt dann 1½ Th. von einer concentrirten Lösung von Natronhydrat mit 20 Th. Alkohol und füllt mit diesem Gemenge die Flasche ganz an, worauf man sie verschliesst und sich selbst überlässt. Das Liquidum bekommt bald eine so tiefe gelbrothe Farbe, dass es nur an den Rändern durchsichtig ist. Das Alkali leitet, wie bereits bekannt war, eine Metamorphose des Traubenzuckers ein, wodurch sich das Indénoxydul mit Wasserstoff zu Isaténoxydul vereinigt, welches von dem Natron aufgelöst wird. Nach Beendigung dieser Veränderung und nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird sie durch einen Heber klar abgenommen. Diese Lösung hat die Eigenschaft, dass sich nicht das Indénoxydul in demselben Augenblick, wo es sich wieder bildet, niederschlägt, wie dies mit Lösungen in Wasser stattfindet, sondern die Flüssigkeit durchläuft alle Nüancen von Roth und Violett bis in Blau, und das Indénoxydul setzt sich in dem Maasse, wie die Luft zutreten kann, in mikroscopischen Krystallschuppen daraus ab, deren Grösse von der Schnelligkeit abhängt, womit die Oxydation statt-

*) Journ. f. pract. Chem. XXVIII, 16.

findet. Je langsamer dieselbe geschieht, desto grösser werden sie. Alles, was das Natron im Uebrigen aus dem rohen Indigo aufgelöst haben konnte, bleibt in der Lösung zurück. Nach sich das Isaténoxydul wieder in Indénoxyd verwandelt hat, wird dasselbe auf ein Filtr genommen, gewaschen, anfangs mit Alkohol, darin lösliche Theile zu entfernen, und dann mit Wasser, um ein wenig glucinsaures Na auszuziehen, welches sich auf Kosten des Zuck gebildet hat, und welches in Alkohol un lich ist.

Dies würde, wenn man eine sichere Meth hätte, aus dem Ungelösten von dem Indigo Isaténoxydulnatron anszuwaschen, die leicht und sicherste Methode werden, um den Indigo auf seinen Handelswerth zu prüfen, Fritzsche hofft sie dazu anwendbar mach zu können.

Marchand hat sie als Reinigungsmeth geprüft und die Angabe bestätigt. Aber er gl dass es zur vollkommenen Reinheit erforder sei, das Indénoxydul noch einmal derselben handlung zu unterwerfen.

Bromaniloid. Fritzsche*) hat ferner den Einfluss Brom auf Anilin ($C^{12}H^{8}+NH^{2}$, Jahresb. S. 374) untersucht. Wird ein Anilinsalz in Wasser aufgelöst und die Lösung mit einer sättigten Lösung von Brom in Wasser vermi so entsteht ein röthlicher krystallinischer Nied schlag, während der Geruch nach Brom

*) Bullet. phys. math. de l'Acad. de St. Petersb I, p. 29.

schwindet. Man setzt so viel Bromwasser hinzu, dass zuletzt der Bromgeruch nicht völlig verschwindet, giesst das Liquidum von dem Niederschlage ab und wäscht diesen aus.

Die rothe Farbe der trocknen Masse rührt von einem fremden, gleichzeitig gebildeten Körper her, von dem die neue Verbindung, welche *Bromaniloid* genannt worden ist, durch Destillation befreit werden muss. Man bläst am Ende eines Glasrohrs eine kleine längliche Kugel aus, biegt dasselbe in der Mitte in einen rechten Winkel, legt das Pulver in die Kugel und ein Stück in den Schenkel hinauf, setzt diesen Theil des Rohrs in eine Sandkapelle so tief ein, dass der Sand aussen weiter hinauf wie im Innern die Masse reicht, und destillirt dann bei mässiger Hitze das Bromaniloid über, welches, wenn nicht das Glas oberhalb der geschmolzenen Masse stark erhitzt worden wäre, mechanisch am Glase hinaufkriechen und gefärbt übergehen würde. Das Destillat erstarrt beim Erkalten krystallinisch und wird durch Auflösen in siedendem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält es auch durch Vermischung von Anilin mit Brom ohne Wasser; das Gemenge erhitzt sich, entwickelt Bromwasserstoffsäure und erstarrt zuletzt krystallinisch. Um aber die Einwirkung des Broms zu vollenden, giesst man ein wenig Alkohol darauf und setzt das Brom in kleinen Portionen nach einander hinzu, bis der Geruch danach nicht mehr verschwindet. Man erhält dann einen grünlich grauen, krystallinischen Niederschlag, den man mit kaltem Alkohol abwäscht und darauf reinigt durch Auflösen in

siedendem Alkohol und Umkrystallisiren, [illegible] vorhergegangene Destillation.

Das Bromaniloid bildet glänzende, farb[illegible] Nadeln, lässt sich leicht zu Pulver reiben, schm[illegible] bei + 117° zu einem klaren, farblosen Liqui[illegible] welches bei + 300° siedet und unverändert üb[illegible] destillirt, worauf es krystallinisch erstarrt. [illegible] ist völlig neutral, unlöslich in Wasser, w[illegible] löslich in kaltem, aber leichtlöslich in siede[illegible] Alkohol und in Aether. Kaustisches Kali ze[illegible] es nicht im Sieden. Es löst sich in w[illegible] Schwefelsäure und schiesst daraus an, der R[illegible] wird durch Wasser krystallinisch daraus nie[illegible] geschlagen. Kocht man es damit, so fängt [illegible] an zersetzt zu werden, und die Säure färbt [illegible] purpurroth. Concentrirte Salpetersäure ze[illegible] es im Sieden. Es wurde zusammengesetzt [illegible] funden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	22,27	12	22,16
Wasserstoff	1,21	8	1,23
Stickstoff	4,72	2	4,36
Brom . .	71,89	6	72,25

Fritzsche gibt dafür die wenig wahrsch[illegible] liche Formel = $C^{12}H^{8} + NBr^{3}$.

Indigsalpetersäure.

Marchand*) hat die Indigsalpetersä[illegible] Dumas's Acide anilique (Jahresb. 1843, S. [illegible] einer neuen Untersuchung unterworfen und [illegible] durch die Richtigkeit der von Dumas ange[illegible] ten Analyse bestätigt. Aber Marchand's V[illegible] suche zeigen, dass die krystallisirte Säure 3 At[illegible] Wasser enthält, von denen zwei durch Erhit[illegible]

*) Journ. f. pract. Ch. XXVI, 385.

bis zu + 120° ausgetrieben werden können, aber doch nicht so, dass man ein genaues Resultat bekommt, weil auch die Säure bei dieser Temperatur anfängt, sich zu verflüchtigen. Er bestimmte den genauen Wassergehalt dadurch, dass er sowohl bei + 230° als auch bei gewöhnlicher Lufttemperatur getrocknete krystallisirte Säure analysirte, wodurch es sich ergab, dass die erste $= C^{14}H^{8}O^{4}\ddot{\ddot{N}} + \dot{H}$ und die letztere $= C^{14}H^{8}O^{4}\ddot{\ddot{N}} + 3\dot{H}$ ist. Die beiden Atome Wasser gehen auch verloren, wenn man sie lange Zeit dem Einfluss von trockner Luft aussetzt.

Marchand hat mehrere von den Salzen dieser Säure untersucht. Das *Kalisalz* wird erhalten, wenn man die Säure in kaustischem Kali im Ueberschuss auflöst und die Lösung verdunstet. War die Säure nicht völlig rein, so wird die Kaliflüssigkeit braun, aber aus der verdunsteten Flüssigkeit schiesst das Kalisalz rein und in schönen, gelben Krystallen an, die mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen werden müssen, um sie von anhängendem Kali zu befreien. Es hat nach richtigem Auswaschen eine constante Zusammensetzung, und enthält 21,33 Proc. Kali, was 1 At. Kali auf 1 At. Säure entspricht. Es ist wasserfrei, löst sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in siedendem, so wie auch in Alkohol. — Aus der Kalilauge so wie auch aus dem Waschwasser fällt Schwefelsäure die Indigsalpetersäure schön weiss.

Das *Ammoniaksalz* schiesst in schönen gelben Krystallen an, und ist ebenfalls wasserfrei. Beim gelinden Erhitzen geht zuerst das Ammo-

niak weg und dann erst sublimirt sich die frei
Säure.

Das *Barytsalz* wird erhalten, wenn man ei
Lösung der Säure in siedendem Wasser mit ko
lensaurer Baryterde sättigt, und die Flüssigk
siedend filtrirt. Beim Erkalten schiesst dann d
Salz in Büscheln von feinen Nadeln an. W
die Säure nicht rein, so fällt mit der ungelöst
kohlensauren Baryterde ein gefärbtes unrei
Salz nieder, welches die fremden Bestandthei
hartnäckig zurückhält. Das Salz enthält 5 Ato
Krystallwasser, von denen es durch Erhitzen
verliert, aber 1 Atom noch bei + 400° zurü
hält. 5 Atome Wasser betragen 15,23 Proc
von denen sich 12,67 Proc. verflüchtigen. D
so getrocknete Salz enthält 3,46 Proc. Wasser.

Wird das Salz bis zum angehenden Glü
erhitzt, so zersetzt es sich augenblicklich
starkem Aufblähen, aber ohne Detonation u
ohne Feuererscheinung. Dabei bleibt eine kohli
pyrophorische Masse zurück, die sich in der L
entzündet und mit Zurücklassung von kohlensau
Baryterde verbrennt. Geschieht das Erhitzen a
haltend, und nicht so stark, dass sich das Sa
zersetzt, so sublimirt sich die Hälfte der Sä
davon mit Zurücklassung eines basischen Salz
Dasselbe Salz wird auch erhalten, wenn man
einer siedenden Auflösung der Säure einen Ueb
schuss von Barythydrat setzt, oder wenn ma
eine im Sieden gesättigte Auflösung des neutral
Salzes mit kaustischem Ammoniak niederschlägt,
wodurch es dem chromsauren Bleioxyd ganz äh
lich abgeschieden wird. Es besteht aus 1 Atom

Säure, 2 Atomen Baryterde (= 41,14 Proc.) und 5 Atomen Wasser (= 12,09 Proc.).

Das *Silbersalz* schlägt sich in Gestalt eines dicken, gelben Magma's nieder, löst sich in siedendem Wasser und schiesst daraus in strohgelben Nadeln an, die sternförmig zusammenwachsen. Es wird im Sonnenlicht braun, bläht sich beim Erhitzen zu einer dunkelgrauen Vegetation (vermuthlich Paracyansilber) auf, die beim Glühen Silber zurücklässt. Es enthält kein Wasser.

Wir werden weiter unten sehen, dass die Indigsalpetersäure auch aus Salicin erhalten werden kann.

Doppelsulfite von Indénoxyd und Alkalien.

Laurent*) hat neue Untersuchungen über die Producte der Metamorphose des Indigblau's mitgetheilt.

Das Indénoxyd (die Verbindung von 1 Atom Indigblau mit 2 Atomen Sauerstoff, Laurent's Isatin, Jahresb. 1843, S. 412), vereinigt sich nicht mit schwefliger Säure, weder wenn sie in Gasform sich einander berühren noch wenn sie in concentrirter Auflösung zusammenkommen. Wird aber das Indénoxyd zuerst mit Kali vereinigt und dann schweflige Säure eingeleitet, oder wird das Indénoxyd in zweifach schwefligsaurem Kali im Sieden bis zur Sättigung des Salzes aufgelöst und die Lösung zur Krystallisation verdunstet, so schiesst daraus ein Doppelsalz von schwefligsaurem Kali und schwefligsaurem Indénoxyd an $= C^{16}H^{10}N^{2}O^{4}\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S}$ oder $J\nu\ddot{S} + \dot{K}\ddot{S}$. Dieselbe Verbindungsart hat auch Bestand mit

*) Revue scientifique et industriell. X, 269. Auszug im Journ. f. pract Chem. XXVI, 123.

anderen Alkalien und alkalischen Erden, aber nicht mit anderen Basen. Laurent hat hier mit einer richtigen Vorstellung von der Zusammensetzung dieser Salze eine verwirrende Nomenclatur verknüpft, indem er diese Salze *Isatosulfite* nennt, wie wenn sie eine andere Säure, als schweflige Säure, enthielten.

Das *Kalisalz* schiesst beim Erkalten in blass gelben, glänzenden, langen Blättern und während freiwilliger Verdunstung in regelmässigen Prismen an, welche er einem von Naumann supponirten Krystallsystem angehörig ansieht, welches dieser das diklinometrische genannt hat. Dieses Salz enthält 14,8 Proc. oder 5 Atome Wasser, von denen 3 bei + 100° weggehen, aber die beiden übrigen erst in höherer Temperatur, in welcher es halb geschmolzen wird und sich aufbläht. Durch den Verlust der ersteren Wasseratome wird es dunkler gelb und durch den der letzteren orangeroth. In höherer Temperatur schwärzt es sich, während ein dicker, rother, ölähnlicher Körper übergeht, der amorph erstarrt. Das Salz ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem, doch leichter in siedendem Alkohol. Seine Lösungen sind gelb gefärbt und neutral. Wird die Lösung davon in Wasser mit Salzsäure vermischt, so wird das Salz zersetzt, die Flüssigkeit färbt sich roth, Indénoxyd fängt an daraus zu krystallisiren und schweflige Säure wird frei. Im Sieden fällt sogleich Indénoxyd nieder, während schweflige Säure gasförmig weggeht. Ammoniak zersetzt das Salz ebenfalls, wenn man seine Lösung damit vermischt, die Flüssigkeit nimmt eine Mahagonifarbe

.. und sie besteht dann aus schwefligsaurem Kali, schwefligsaurem Ammoniumoxyd und einer Lösung von Indénoxyd in Ammoniak. Ammoniumsulfhydrat färbt eine concentrirte siedend heisse Auflösung viel tiefer, und beim Erkalten schlägt sich ein krystallinischer Körper von gelblicher Farbe daraus nieder, welchen Laurent für Isatinoxyd ($C^{16}H^{12}N^{2}O^{4}$) hält. Salzbilder verwandeln die schweflige Säure in Schwefelsäure und üben auf das Indénoxyd die gewöhnlichen Veränderungen aus. Essigsaures und salpetersaures Bleioxyd schlagen daraus ein Gemenge von Indénoxyd und schwefligsaurem Oxyd nieder.

Das *Ammoniumoxydsalz* wird erhalten, wenn man Indénoxyd im Sieden mit zweifach schwefligsaurem Ammoniumoxyd bis zur Sättigung auflöst. Es schiesst in blassgelben, rhomboidalen Tafeln an, die sich schwer in kaltem Wasser lösen, aber leicht löslich in siedendem sind. Ammoniak im Ueberschuss scheidet nicht das Indénoxyd von der schwefligen Säure ab, selbst nicht im Sieden, und Salzsäure zersetzt es schwieriger, wie das Kalisalz. Die Krystalle sind wasserfrei.

Das Indénoxyd löst sich nicht in neutralem schwefligsaurem Kali, aber wohl in neutralem schwefligsaurem Natron. Es löst sich auch im Sieden in phosphorigsaurem Natron auf und aus dieser Lösung schiesst beim Verdunsten im luftleeren Raume die Verbindung in Nadeln an. Aus diesen beiden Salzen wird das Indénoxyd abgeschieden, wenn die schweflige oder phosphorige Säure durch eine stärkere Säure freigemacht wird.

Diesen analoge Verbindungen werden erhalten, wenn verschiedene von den Producten der Meta-

morphose des Indigo's, die Salzbilder enthal
mit schwefliger Säure und mit Kali verei
werden.

Leitet man z. B. einen Strom von schwef
saurem Gas in chlorisatinsaures Kali (Jahre
1841, S. 423), so schiesst aus der Lösung, we
sie verdunstet worden ist, ein strohgelbes Sa
in platten Fasern an, die in kaltem Wasser sch
auflöslich sind. Es ist dies eine entsprech
Verbindung, worin das Chlorisatin ein Dopp
salz mit schwefliger Säure und mit Kali gibt,
Atom von jedem und ohne Wasser.

Wird Bichlorisatin mit zweifach schwef
saurem Kali gekocht, so vereinigen sich a
diese zu einem, in kleinen gelben Nadeln a
schiessenden Salz, welches in siedendem Was
wenig löslich ist, und aus 1 Atom von je
besteht.

Wird schwefligsaures Gas in eine Lösung v
bibromisatinsaurem Kali geleitet, so schlägt si
eine gelbe Doppelverbindung von 1 Atom schw
fligsaurem Bibromisatin und 1 Atom schwef
saurem Kali nieder, welche im Wasser we
löslich ist.

Die hier angeführten Verbindungen schei
mehr für die Ansicht zu sprechen, dass di
Metamorphosenproducte organische Oxyde verb
den mit Chlorkohlenstoff enthalten, wie ich i
Jahresb. 1843, S. 438, angeführt habe, und d
der letztere als Paarling dem Oxyde folgt. Lau
rent nennt sie *Chlorisatosulfites*, *Chlorisatan*
sulfites und *Bromisatanésulfites*.

Isaténsesquioxydul.

Ich führte im letzten Jahresberichte S. 418 a
dass Erdmann ein Isaténsesquioxydul durch Be-

handlung des Indénoxyds mit Ammoniumsulfhydrat dargestellt hat. Dieser Körper ist nun auch von Laurent auf die Weise hervorgebracht worden, dass er Isaténoxysulfuret (Sulfésathyde L. = $C^{16}H^{12}N^2O^2 + C^{16}H^{12}N^2S^4$) mit zweifach schwefligsaurem Ammoniumoxyd kochte, wodurch er bei einem Versuche ein weisses Pulver erhielt, welches sich in siedendem Alkohol löste und daraus in mikroscopischen Krystallen anschoss. Das Resultat der Analyse stimmt in allen Theilen mit dem von Erdmann (den Laurent aber nicht erwähnt) überein, und er gibt dafür die Formel $C^{16}H^{12}N^2O^3$. Erdmann nannte es *Isatyd* und von Laurent ist es *Isatane* genannt worden.

Isaténschwefelsäure.

Wird das Isaténoxysulfuret statt dessen in der Kälte mit zweifach schwefligsaurem Ammoniumoxyd behandelt, so erhält man in Folge der Verwandlung des Oxysulfurets in andere Producte, von denen mehrere in der Flüssigkeit löslich sind, ein neues in der Flüssigkeit lösliches Salz, welches am besten erhalten werden soll, wenn man das Oxysulfuret in wenig Alkohol löst und die Lösung mit zweifach schwefligsaurem Ammoniumoxyd vermischt und kocht, bis sich alles aufgelöst und ein graulicher Niederschlag gebildet hat, von dem man die Flüssigkeit abfiltrirt und fast zur Trockne verdunstet. Die Masse wird wieder in Wasser aufgelöst, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, während welcher das Salz in grossen, rectangulären Tafeln anschiesst. Sollte es nicht anschiessen wollen, so wird die Lösung wieder eingetrocknet und der Rückstand in siedendem Alkohol aufgelöst, aus dem es dann

in feinen Prismen anschiesst, die mit Wa
umkrystallisirt werden.

Die Krystalle sind blassgelb, leicht löslich
Wasser, jedoch in Alkohol lösen sie sich we
leicht. Salzsäure entwickelt daraus keine sch
flige Säure und bringt keinen Niederschlag d
hervor. Chlor bildet keine freie Schwefel
darin und schlägt nichts daraus nieder, aber
Salz schiesst nach der Verdunstung in Na
und nicht in Tafeln an. Es gibt keinen Nie
schlag mit den Salzen der alkalischen Erden,
Thonerde, des Bleioxyds, oder mit Silbersal
Es enthält 2 Atome Wasser, welche bei + 1
weggehen.

Das Salz wurde analysirt und zusammenge
gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	38,9	16	38,7
Wasserstoff	4,1	20	4,0
Stickstoff	10,8	4	11,2
Schwefel	14,2	2	13,0
Sauerstoff	24,6	8	25,8
Wasser	7,4	2	7,3

Laurent betrachtet es als ein Ammoniumo
salz von einer Säure, der er den lächerlichen Na
Acide Sulfisataneux gibt und deren Salze en
fisatanite nennt. Er gibt dafür die Formel C^{16}
$N^2O^3\ddot{S} + NH^4\ddot{S} + 2\dot{H}$. Das erste Glied d
enthält dann Isaténsesquioxydul, Laurent's I
tane. Davon ist der Name abgeleitet worden.

Wird in die Lösung dieses Salzes in Alko
eine Lösung von Platinchlorid in Alkohol getr
so lange sich noch Platinsalmiak niedersch
die Flüssigkeit filtrirt und durch Schwefelwa

stoff von überschüssig zugesetztem Platinchlorid befreit, so erhält man durch Verdunstung der ...aren Flüssigkeit die wasserhaltige Säure in ...atten Nadeln angeschossen.

Aus dem Verhalten, welches das Ammonium-...ydsalz zu Salzsäure und Chlor zeigt, ist es klar, ...ss diese Säure keine gepaarte schweflige Säure ..., wofür wir auch bis jetzt noch keine Bei-...piele haben *).

Die wahrscheinlichste Formel, welche man ...r diese Säure geben kann, ist $C^{16}H^{12}N^{2}O^{2}\ddot{S}$ $+ \dot{H}\dddot{S}$, d. h. sie ist eine gepaarte Schwefelsäure, ...eren Paarling schwefligsaures Isaténoxydul ist. ...on solchen gepaarten Schwefelsäuren haben wir ...iele Beispiele. Sie könnte dann *Isaténschwe-...elsäure* genannt werden. Wenn es sich in Zu-...unft ausweisen sollte, dass gepaarte Unterschwe-...lsäuren existiren, was wohl jetzt noch als un-...ntschieden betrachtet werden muss, so ist sie ...ffenbar eine gepaarte Unterschwefelsäure, deren ...aarling Isaténoxydul ist.

Rosindén-schwefelsäure.

Rosindénoxyd (Laurent's Indine = $C^{32}H^{24}N^{4}O^{4}$) gibt, wenn man es mit Alkohol und zwei-...ch schwefligsaurem Ammoniumoxyd kocht, ein ...anz entsprechendes Salz von einer gepaarten ...chwefelsäure, welche auch nicht durch Salzsäure ...ersetzt wird. Sie ist jedoch nicht genauer un-...ersucht worden.

Verbindungen des Indén-oxyds mit Basen.

Es ist schon aus älteren Versuchen bekannt,

*) Die Zusammensetzung der im Jahresb. 1841, S. 515, ...ngeführten Sulfäthylschwefelsäure lässt sich allerdings so ...klären, aber das Saure darin ist doch am wahrschein-...lichsten Schwefelsäure.

dass sich das Indénoxyd mit Kali zu einer dun[kel]violetten Auflösung vereinigt, die sich bald [nach]her dadurch verwandelt, dass das Indénoxyd [die] Bestandtheile von 1 Atom Wasser aufnimmt [und] isaténsaures Kali ($\dot{K} + C^{16} H^{12} N^2 O^5$) gebi[ldet] wird. Die Verbindung mit Ammoniumoxyd [er]hält sich dagegen besser. Das Indénoxyd [löst] sich mit tief carminrother Farbe in Ammo[niak] auf und wird daraus durch Säuren unverä[ndert] wieder gefällt. Wird in diese Lösung eine A[uf]lösung von salpetersaurem Silberoxyd getr[opft], so bekommt man einen carminrothen Niedersch[lag], der nach Laurent's Analyse aus 1 Atom In[dén]oxyd und 1 Atom Silberoxyd besteht = Ag I[...]. Man erhält ihn auch, wenn man die Lösung [ei]ner von den vorhin angeführten schwefligsauren [In]dénoxyd-Doppelsalzen mit Ammoniak im Ue[ber]schuss versetzt, und dann mit salpetersa[urem] Silberoxyd niederschlägt, oder wenn man [das] Salz zuerst mit salpetersaurem Silberoxyd [...] und dann Ammoniak hinzusetzt, und auch w[enn] man das Ammoniak mit dem Silbersalze mi[scht] und mit diesem Gemisch das Salz fällt.

Das Indénoxyd-Silberoxyd ist in kaustisc[hem] Ammoniak unlöslich und es fällt schön ca[rmin]roth und krystallinisch nieder, wenn man [...] Ammoniak angewendet hat, während es sich [bei] Anwendung von weniger Ammoniak gelatinös, [...] rostroth niederschlägt, wiewohl es dann diese[lbe] Zusammensetzung hat. Es ist zu bedauern, [dass] nicht untersucht wurde, ob durch Wärme 1 At[om] Wasser aus der Verbindung abgeschieden wer[den] kann, ohne dass diese im Uebrigen zerstört wird.

wodurch vielleicht die im Jahresberichte 1843 S. 445 aufgestellte Frage: ob nicht das Indénoxyd = $C^{16}H^{10}N^{2}O^{5} + \dot{H}$ sein könne, was für die Kenntniss der richtigen Natur des Indéns und der Oxyde desselben so wichtig ist, hätte beantwortet werden können.

Das Indénoxyd scheint auch mit Ammoniak und Zinnchlorür ein rosenrothes Indénoxydzinnoxydul hervorbringen zu können.

Chlorisatin und Bromisatin geben auf ähnliche Weise mit Silberoxyd rothe oder violette Verbindungen, die auf dieselbe Weise hervorgebracht werden.

Hämatoxylin.

Erdmann hat das Hämatoxylin (Chevreul's Hématine) einer ausführlichen Untersuchung unterworfen. Man erhält es bekanntlich aus dem Wasserextracte des Blauholzes, des Holzes von Hämatoxylon Campechianum. Aber die Mühe der Bereitung wird sehr abgekürzt, wenn man dazu das im Handel vorkommende Blauholzextract anwendet. Dasselbe wird zu Pulver gerieben, mit einer grossen Menge Quarzsand gemengt, um das Zusammenbacken desselben zu verhindern, und dann mit Aether so lange extrahirt, als dieser gefärbt durchgeht. Derselbe löst ausser dem Hämatoxylin auch noch andere Stoffe auf, die demselben eine braungelbe Farbe ertheilen. Der Aether wird davon abdestillirt, bis der Rückstand syrupdick geworden ist, den man dann mit Wasser verdünnt, aus welchem durch Auskochen die Luft entfernt worden ist und durch freiwillige Verdunstung anschiessen lässt, was ge-

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 193.

wöhnlich nach ein Paar Tagen stattfindet. Di
Mutterlauge wird dann von den Krystallen abgeg
sen und der Rest mit wenig kaltem Wasser von
sen abgewaschen, welches man der Mutterla
zusetzt, aus der noch mehr Krystalle erhal
werden.

Man kann aus dem Extract ¼ seines Gewic
Hämatoxylin erhalten.

Dieser Körper gehört in dieselbe Klasse v
Farbstoffen, wie die in den Flechten vorkomm
den. Er ist für sich nicht gefärbt, sondern
wird es durch den Einfluss von Luft in Verb
dung mit Basen, besonders mit Ammoniak.

Das Hämatoxylin schiesst in glänzenden, re
winkligen, vierseitigen, mehrere Linien lan
Prismen an, die dem tetragonalen System a
gehören scheinen. Erdmann hat von den K
stallen eine von Wolff gemachte Zeichnung
krystallographische Beschreibung mitgetheilt. I
Farbe ist strohgelb bis honiggelb, je nach ih
ungleichen Dicke. Ihr Geschmack ist inte
lakritzartig, ohne zusammenziehend oder bi
zu sein. Beim Erhitzen werden sie zersetzt o
das geringste Merkmahl von Sublimation; da
bleibt viele Kohle zurück, und unter den D
stillationsproducten findet sich keine Spur v
Ammoniak. Sie sind schwer löslich in kalte
Wasser, welches ausserdem nur sehr wenig d
von aufnimmt, und die gesättigte Lösung ist stro
gelb. Von siedendem Wasser werden sie i
grösserer Menge aufgelöst, die Lösung ist ge
und setzt beim Erkalten das Aufgelöste grösst
theils wieder ab. Sie lösen sich sehr leicht
Alkohol und in Aether, und werden daraus, we

sie wasserhaltig sind, krystallisirt wieder erhalten. Im entgegengesetzten Falle bleiben sie, aus Mangel an dem dazu nöthigen Krystallwasser gummiähnlich zurück. Dem Sonnenlicht ausgesetzt röthen sie sich auf der Oberfläche, auch wenn sie in einem Glasrohr zugeschmolzen sind; aber die Veränderung dringt nicht tief ein. Reine atmosphärische Luft hat keinen Einfluss darauf, ist sie aber selbst mit der geringsten Spur von Ammoniak gemengt, so röthet sich das Hämatoxylin dadurch sowohl in Krystallen als auch in der Lösung, wobei zugleich Sauerstoff absorbirt wird. Es ist schwierig, dasselbe in einem Laboratorium, wo häufig Ammoniakdämpfe vorkommen, gegen das Röthen zu schützen, was schon durch ein wenig Tabacksrauch, der darüber weggeht, veranlasst wird. Auch beim Filtriren durch Papier, welches kohlensauren Kalk enthält, nimmt es Farbe an, und eine so gefärbte Lösung gibt beim Verdunsten braune Krystalle; man kann sie aber in ihre ursprüngliche gelbe Farbe zurückführen, wenn man in die warme Lösung Schwefelwasserstoffgas einleitet.

Das bei + 109° im luftleeren Raume getrocknete Hämatoxylin wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden (C = 75,00) aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	63,47	40	63,66
Wasserstoff	4,68	34	4,50
Sauerstoff	31,85	15	31,84

Die Formel $C^{40}H^{34}O^{15}$ scheint sich nicht auf eine geringere Atomzahl reduciren zu lassen, aber wir kommen darauf weiter unten wieder zurück.

Es glückte nicht durch bestimmte Ve[r]-
dungen des Hämatoxylins mit Basen das At-
gewicht, so wie es aus der Formel folgt, zu
troliren. Aber das Hämatoxylin vereinigt
mit Wasser, und seine Krystalle enthalten
stallwasser, dessen Quantität bestimmt wurde.
Hämatoxylin, welches aus einer im Sieden
sättigten Lösung anschiesst, wenn sie in
verschlossenen Flasche erkaltet, bildet lan-
Krusten von körnigen Krystallen, die weit
pfindlicher gegen Licht sind, wie die vorher-
schriebenen. Dieselben enthalten 6,6 Proc. W-
ser, sowohl durch Austreiben desselben
+ 120°, als auch durch die Verbrennungsan-
der im luftleeren Raume bei gewöhnlicher T-
peratur getrockneten Krystalle. Dies ist
Quantität von Wasser, die $\frac{1}{5}$ von dem Sauer-
in dem damit verbundenen Hämatoxylin ent-
Wenn dieses 15 Atome Sauerstoff enthält,
beträgt das Wasser drei Atome. Die rechtw-
gen Prismen dagegen, welche sich bei frei-
ger Verdunstung absetzen, enthalten 16,03 P-
oder 8 Atome Wasser, und sie verwitter-
luftleeren Raume über Schwefelsäure, wobei
wahrscheinlich 5 Atome Wasser verlieren, in-
das körnige Hämatoxylin auf diese Weise
Wasser abgibt. Die Uebereinstimmung d-
Atomzahl des Wassers scheint also die Rich-
keit der Formel für das Hämatoxylin zu
stätigen.

Säuren wirken, wenn sie verdünnt sind, w-
nig auf das Hämatoxylin ein. Sie lösen dass-
auf und die Lösung ist roth, aber das Hämato-
schiesst wieder gelb daraus an. Von concent-

Schwefelsäure wird das Hämatoxylin mit braungelber Farbe aufgelöst; wird aber die Lösung gleich darauf mit Wasser verdünnt, so erkennt man aus dem Verhalten der Flüssigkeit zu Kali, dass das Hämatoxylin noch unverändert ist. Lässt man die Lösung längere Zeit stehen, besonders wenn man sie gelinde erwärmt, so fällt Kali nach der Verdunstung daraus einen braunen, in Wasser unlöslichen Körper. Hat man das Gemenge stärker erhitzt, so fällt Wasser einen braunen, in der verdünnten Säure unlöslichen Körper, der sich während des Waschens mit reinem Wasser auflöst. Durch Salpetersäure wird das Hämatoxylin auch in der Kälte zerstört, und aus der gelben Lösung schiesst Oxalsäure an. Chromsäure zerstört es mit heftiger Gasentwickelung. Auch Chlorgas, wenn es in seine Lösung geleitet wird, verwandelt es in eine dunkel braungelbe Masse, welche im Wasser löslich ist.

Das Hämatoxylin bildet mit Basen ungefärbte oder gelbliche Verbindungen, aber dieselben können nur bei absolutem Abschluss von Sauerstoffgas hervorgebracht werden. Derselbe wird, sobald er die Verbindung berührt, absorbirt, wodurch sich dieselbe blassblau, dann dunkler blau und zuletzt braunroth färbt. In einer luftfreien Hämatoxylinlösung gibt luftfreies Barytwasser einen weissen Niederschlag, der, wenn Luft hinzutritt, jene Farben-Veränderungen durchläuft, und wird dann die Baryterde mit einer Säure ausgezogen, so bleibt nicht mehr Hämatoxylin zurück, sondern ein Product der Metamorphose desselben. Kohlensäure hat sich dabei nicht gebildet.

Kali färbt die Hämatoxylinlösung zuerst ve[illegible]chenblau, dann purpurroth, braungelb und [illegible] letzt schmutzig braun. Erdmann suchte ve[illegible]bens, diese Veränderungen auf halbem Weg[illegible] unterbrechen, um sie untersuchen zu kön[illegible] Sie durchlaufen ihre Periode, da die [illegible] nicht absolut ausgeschlossen werden kann.

Vermischt man eine Lösung von Hämatox[illegible] in wasserfreiem Alkohol mit einer Lösung v[illegible] Kalihydrat in Alkohol, so färbt sie sich in [illegible] Luft blau und das blau gewordene schlägt [illegible] in dunkelblauen Flocken nieder.

Das braune Endproduct ist nach Sättig[illegible] des Alkali's mit Essigsäure in Wasser lös[illegible] und kann durch schwefelsaures Kupferoxyd [illegible]dergeschlagen werden, aber es wird so schle[illegible] dass es sich kaum abwaschen lässt.

Durch Chlorbarium wird das Hämatox[illegible] roth und gibt allmälig einen rothen Niedersc[illegible] Durch eine Lösung von Alaun wird es hell[illegible] ohne Niederschlag, und eine Lösung von E[illegible] oxydalaun gibt einen geringen schwarz viol[illegible] Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd, sowohl neutrales [illegible] auch basisches, gibt in der Lösung von Hä[illegible] toxylin einen weissen Niederschlag, der in [illegible] Luft blau wird und nach dem Waschen [illegible] Trocknen dunkelblau; er enthält keine Kohl[illegible] säure.

Zinnchlorür wird dadurch rosenroth gef[illegible] und der Niederschlag behält diese Farbe. Kupfer[illegible] oxydsalze geben einen schmutzig graugrünen Ni[illegible] derschlag, der bald darauf schön dunkelbla[illegible]

wird, und nach dem Trocknen eine metallisch glänzende, broncefarbene Masse zurücklässt.

Das Hämatoxylin reducirt mehrere Metalle. Bleioxyd wird in einer Lösung davon zuerst blau aber dann bald grau, und es enthält jetzt reducirtes Blei. Die Oxyde des Quecksilbers werden auf dieselbe Weise reducirt, und aus Gold- und Silberlösungen wird allmälig das Metall reducirt.

Hämatein.

Durch Auflösen des Hämatoxylins in kaustischem Ammoniak erhält man eine rosenrothe Lösung, die Sauerstoff aus der Luft absorbirt und sich allmälig immer tiefer dunkelroth färbt. Dabei löst sich das Hämatoxylin zuerst in dem Ammoniak auf, wiewohl ein kleiner Theil sogleich verändert wird, aber der grösste Theil in der Lösung ist noch Hämatoxylin-Ammoniak. Lässt man dann eine solche Lösung, die nicht mehr überschüssiges Ammoniak enthält, als dass sie gerade unverkennbar danach riecht, auf einer flachen Schale freiwillig verdunsten, während von Zeit zu Zeit ein wenig Ammoniak zugesetzt wird, damit fortwährend ein geringer Ueberschuss davon erhalten wird, so absorbirt sie Sauerstoff aus der Luft und färbt sich dunkler, so dass sie zuletzt dunkel kirschroth wird, fast schwarz aussieht. Dadurch entsteht ein dunkelrother, elektronegativer Körper, welchen Erdmann *Hämateïn* genannt hat, der sich mit Ammoniumoxyd vereinigt und aus der Flüssigkeit in körnigen Krystallen anschiesst, die abgeschieden, mit wenig kaltem Wasser abgespült und zwischen Löschpapier ausgepresst werden. Die Mutterlauge gibt, wenn sie mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak erhalten wird, noch mehr davon; setzt man aber derselben kein

Ammoniak mehr zu, so trocknet sie zu ein schwarzgrünen, metallisch glänzenden Masse ei welche beim Durchsehen roth erscheint, welche Hämatein ist, welches seinen ganzen Am moniakgehalt verloren hat.

Wird das Hämatein-Ammoniak in Wasser au gelöst und die Lösung mit Essigsäure übersätt so schlägt sich das Hämatein, dem Eisenox ähnlich, mit rothbrauner Farbe daraus nied Nach dem Auswaschen und Trocknen ist schwarzgrün und glänzend, wie schon oben a geführt wurde. Das Pulver davon ist braun und um so schöner roth, je feiner es zerrie wird.

Das Hämatein ist wenig löslich in kaltem Wa ser, aber mehr in siedendem, und setzt sich m beim Erkalten daraus ab. Beim Verdunsten se es sich auf der Oberfläche in Gestalt einer schw grünen Haut ab, die von Zeit zu Zeit niedersin und wenn die Flüssigkeit sehr concentrirt gew den ist, so bilden sich darin krystallinische K ner. Gewöhnlich gelatinirt sie am Ende, u die Krystallkörner zeigen zich, wenn man sie u rührt. Unter dem Mikroscope zeigen sie s aus rothen Schuppen zusammengesetzt. Von A kohol wird es mit rothbrauner Farbe aufgelö und wenig mehr in der Wärme als in der Käl Aether löst sehr wenig davon auf und färbt s bernsteingelb damit.

Beim Erhitzen wird es zersetzt. Kali löst mit blauer Farbe auf, die bald nachher in Bra übergeht. Ammoniak löst es mit prächtig p purrother Farbe auf.

Salpetersäure löst es mit rother Farbe auf, die dann bald gelb wird. Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es mit rother Farbe aufgelöst, die durch Verdünnung gelb wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe auf, und Wasser schlägt aus dieser Lösung den grössten Theil als hellbraunes Pulver nieder Essigsäure löst weniger davon auf als Mineralsäuren.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechn.	Atome	Berechn.
Kohlenstoff	62,65	40	62,66	20	62,504
Wasserstoff	4,16	30	3,91	16	4,160
Sauerstoff	33,19	16	33,43	8	33,336

Die *Ammoniumoxydverbindung*, welche Erdmann *Hämateinammoniak* nennt, bildet körnige, schwarzviolette Krystalle, welche durch Auspressen gehörig von der Mutterlauge befreit werden, worauf man sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure trocknet. Sie verlieren dabei nicht ihr Ammoniak, sind sie aber beim Einlegen in denselben feucht, so geht Ammoniak mit dem Wasser weg und man kann zuletzt nur Hämatein übrig behalten. Wird eine Lösung in der Luft bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, so bleibt wie wir gesehen haben, nur Hämatein übrig. Dieses Salz löst sich leicht in Wasser mit einer tief purpurrothen Farbe. Bei der Analyse wurde es zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	56,26	40	56,29
Wasserstoff	5,17	44	5,15
Stickstoff	6,82	4	6,64
Sauerstoff	31,75	17	31,92

Daraus folgert Erdmann für die Ammoniak-verbindung die Zusammensetzung $= 2 \dot{N}H^4 C^{40} H^{28} O^{15}$ und für das Hämatein $= C^{40} H$ $O^{15} + \dot{H}$.

Zieht man diese Verhältnisse in genauere Betrachtung, so erscheint es sonderbar, dass das Hämatein nur 1 Atom Wasser aufnehmen soll, während es zu seiner Sättigung 2 Atome Ammoniumoxyd erfordert. Dies giebt Anlass zu vermuthen, dass das, was hier als 1 Atom Hämatein genommen wird, eigentlich 2 Atome davon ausmacht, und dass das analysirte freie Hämatein auf 2 Atome Wasser enthält. Dasselbe besteht dann aus $C^{20} H^{14} O^7 + \dot{H}$, was vollkommen mit der von mir hinzugefügten berechneten Zusammensetzung des Hämateins übereinstimmt, deren bessere Uebereinstimmung auch Erdmann selbst gefunden. Dann ist das Ammoniaksalz zusammengesetzt aus $2 \dot{N}H^4 C^{20} H^{14} O^7 + \dot{H}$, einer Verbindungsart, mit Krystallwasser, die zuweilen vorkommt. Dieses Wasseratom scheint bestimmt darin enthalten zu sein, da die Resultate der Analysen wenig variiren und kein einziges sich im Kohlenwasserstoffgehalte dem Verhältnisse genähert hat, welches erfordert wird, wenn das Wasseratom fehlt. Vielleicht enthält das Salz ursprünglich 2 Atome, von denen eins beim Trocknen im luftleeren Raume weggeht, aber nicht das zweite.

Kehren wir mit diesen Betrachtungen zu dem Hämatoxylin zurück, so wird es sehr wahrscheinlich, dass dieses in wasserfreier Form aus $C^{20} H^{16} O^7$ besteht, und dass das analysirte aus $2 C^{20} H^{16} O^7 + \dot{H}$ bestanden hat. Das Hämatoxylin

kann dann mit 9 Atomen Wasser verbunden werden, von denen 5 durch Fatiscirung im luftleeren Raume und 3 durch stärkere Erhitzung weggehen, das letzte aber nicht ohne Zerstörung des Hämatoxylins ausgetrieben werden kann, wie dies in so vielen anderen Fällen stattfindet.

Wäre diese Ansicht von der Zusammensetzung dieser Körper die richtige, so würde die Verwandlung des Hämatoxylins in das färbende Hämatein in einer sehr einfachen Oxydirung von 1 Aequivalent Wasserstoff zu Wasser auf Kosten der Luft bestehen, wodurch aus dem Radical $C^{20}H^{16}$ das Radical $C^{20}H^{14}$ entsteht. Es findet hier dasselbe Verhalten statt, als wenn Isatenoxydul (reducirtes Indigblau) 1 Aequivalent Wasserstoff in der Luft verliert und sich in Indenoxydul (Indigblau) verwandelt, dadurch, dass das Radical $C^{16}H^{12}N^{2}$ zu $C^{16}H^{10}N^{2}$ reducirt wird. Erdmann fand, dass wenn das Hämatein in Salzsäure aufgelöst und Zink eingesetzt wurde, sich sichtbar weniger Wasserstoffgas entwickelte, und dass, wenn die Farbe des Hämateins zu der, welche eine Lösung von Hämatoxylin in Salzsäure besitzt, reducirt worden war, durch Alkali eine weisse oder wenig bläuliche Verbindung von Zinkoxyd mit Hämatoxylin gefällt wurde, die beim Zutritt der Luft ihre gewöhnlichen Farbenveränderungen durchlief. Dagegen fand er, dass sich das Hämatein durch Schwefelwasserstoff nicht in Hämatoxylin verwandelt, wiewohl es dadurch gebleicht wurde; aber das Verhalten ist hier dasselbe, wie mit dem Farbstoff der Orseille (Jahresb. 1843, S. 387), dass sich nämlich der Schwefelwasserstoff mit dem Hämatein vereinigt zu einem

weniger gefärbten Körper, von dem er währe[illegible] der Verdunstung weggeht, auch wenn die L[illegible] abgehalten wird, mit Zurücklassung von u[illegible] ändertem Hämatein.

Einige analytische Versuche mit dem [illegible] Hämatein-Ammoniak aus neutralem essigsau[illegible] Bleioxyd gefällten Hämatein-Bleioxyd gaben [illegible] riirende Resultate. Das Hämatein nimmt [illegible] Bleioxyd auf, als dem Ammoniumoxyd entspri[illegible] welches es verliess, und die Verbindungen w[illegible] den niemals auf einerlei Verbindungspunkt [illegible] halten; sie zersetzten sich während des W[illegible] schens fortwährend durch den Einfluss der L[illegible] Im Uebrigen gibt das Hämatein-Ammoniak [illegible] Erd- und Metallsalzen ähnlich beschaffene Nie[illegible] schläge, wie die Hämatoxylin-Niederschläge [illegible] der ersten Einwirkung der Luft, und sie fa[illegible] nachher fort, sich in der Luft in Braun [illegible] zuändern.

Es wäre zu wünschen, dass der ausgezeic[illegible] nete Verfasser dieser Untersuchung zur Voll[illegible] dung der Geschichte des Hämatoxylin's [illegible] hier von mir angeführten Zusammensetzung[illegible] sichten prüfen und seine Untersuchung, nach[illegible] er jetzt das erste Stadium der Metamorphose [illegible] Hämatoxylins in Hämatein durch den Einfluss [illegible] Luft und Basen ausgemittelt hat, auch auf [illegible] letzte, nämlich auf den braunen, in Wasser[illegible] lichen Körper, der sich mit Basen vereinigt [illegible] wahrscheinlich seine Bestandtheile in einem [illegible] bileren Verhältnisse enthält, ausdehnen möch[illegible] Kane's Untersuchungen über die Metamorph[illegible] der Flechtenfarben haben gezeigt, welchen Ge- winn die Wissenschaft hierdurch erhalten kann.

Schunk *) hat aus den Flechtengattungen Lecanora, Variolaria und anderen mehr verwandten einen analogen, farbenbildenden Körper ausgezogen, und diesen *Lecanorin* genannt. Die Flechten werden zu Pulver gerieben und dasselbe mit Aether, so lange derselbe noch etwas auszieht, extrahirt. Die Aetherlösungen lassen dann beim Abdestilliren einen grüngelben Rückstand, den man nach derselben Weise mit kleinen Portionen Aether nach einander auszieht, bis er damit fast farblos wird. Darauf wird der Rückstand mit Wasser ausgekocht, wieder getrocknet und in siedendem Alkohol aufgelöst, aus dem dann das Lecanorin beim Erkalten in völlig weissen, sternförmig gruppirten Nadeln anschiesst. Schunk hat 8 mit einander wohl übereinstimmende Analysen damit angestellt, nach denen es zusammengesetzt ist ($C = 75,12$) aus:

Lecanorin.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	60,009	18	60,043
Wasserstoff	4,455	16	4,433
Sauerstoff	35,536	8	35,524,

vermuthlich $= C^{18} H^{14} O^{7} + \dot{H}$. Schunk berechnet seine Analysen nach einem zu hohen Atomgewicht des Kohlenstoffs und nimmt die Formel $C^{18} H^{18} O^{8}$ an, aber es muss nicht selten stattfinden, dass mit dem zu hohen Atomgewicht die richtige Quantität von Wasserstoff, welche davon ganz unabhängig ist, bei der Berechnung so zwischen zwei einander sich nähernden Formeln fällt, dass sie zu keiner passt. Dies trifft ein, wenn man das Atomgewicht des Kohlenstoffs

*) Ann. de Ch. u. Pharm. XLI, 157.

zu 75,82, anstatt zu 75,12 berechnet, in Folge dessen der Wasserstoffgehalt des berechneten Resultats für 18 Aequivalente zu klein und für 16 zu gross wird. Ich habe daher eins von seinen Resultaten umgerechnet, in welchem 0,445 Lecanorin 0,978 Kohlensäure und 0,1785 Wasser gaben, welches, wie man sieht, so vollkommen, wie möglich, mit der Rechnung übereinstimmt. Mit 2 Atomen Kohlenstoff mehr würde man Hämatoxylin haben.

Das Lecanorin vereinigt sich unverändert mit Basen. Es wird von Alkali aufgelöst und daraus durch eine Säure unverändert wieder niedergeschlagen. Wird aber die Verbindung gekocht, so verwandelt sich die Base in kohlensaures Salz, und die Flüssigkeit, welche dann zuckersüss schmeckt, enthält Orcin aufgelöst.

Man erfährt dies am besten durch Barytwasser, welches in der Kälte mit Lecanorin gesättigt wird. Wird die filtrirte Lecanorin-Baryt-Lösung dann bei völligem Ausschluss einer sauerstoffgashaltigen Atmosphäre gekocht, so trübt sie sich, indem kohlensaurer Baryt niederfällt, worauf durch Verdunstung der davon abfiltrirten Lösung das Orcin krystallisirt erhalten wird.

Diese Metamorphose geschieht sehr einfach. Das Orcin besteht nach Schunk's Analyse, deren Einzelheiten aber nicht mitgetheilt worden sind, aus $C^{16}H^{22}O^{7}$. Dies weicht zwar etwas von den Resultaten ab, zu welchen Dumas und Will (Jahresb. 1840, S. 547) durch ihre Analysen gekommen sind, aber die Abweichungen dieser Analysen weisen hinreichend aus, dass man mit der

Zusammensetzung des Orcins noch nicht auf's Reine gekommen ist.

Wenn Schunk's Analyse richtig ist, so entsteht das Orcin aus dem Lecanorin dadurch, dass in dem letzteren, welches $= C^{18}H^{14}O^{7} + \dot{H}$ ist, 2 Atome Kohlenstoff auf Kosten von 4 Atomen Wasser in Kohlensäure verwandelt werden, die sich mit der Base vereinigt, während der Wasserstoff des Wassers mit dem Rückstand von dem Lecanorin zusammentritt, wodurch $C^{16}H^{22}O^{7}$ d. h. Orcin entsteht.

Pseuderythrin.

Derselbe hat aus diesen Flechten auch Heeren's Pseuderythrin oder Kane's Erythrin (Jahresb. 1842, S. 365) erhalten und dasselbe analysirt, wodurch er dafür dieselbe Formel bekam, wie Kane, nämlich $C^{5}H^{6}O^{2}$; aber Schunk's analytische Resultate stimmen besser, wie die von Kane mit der Rechnung überein.

Eigenthümlicher Stoff in d. Flechten.

Im Uebrigen fand Schunk in der mit Aether extrahirten Flechte einen Körper, welchen Alkohol auszieht, und welcher aus diesem in seideglänzenden Nadeln angeschossen erhalten werden kann. Er röthet Lackmus, vereinigt sich mit Alkali und wird daraus durch Säuren niedergeschlagen. Er ist unlöslich in Aether und besteht aus 61,68 bis 62,15 Kohlenstoff 5,5 bis 5,89 Wasserstoff und 32,82 bis 31,96 Sauerstoff.

Curcumin.

Vogel *) hat über den färbenden Körper in der Curcumawurzel eine Untersuchung angestellt. Er kann auf mehrfache Weise ausgezogen werden. Die einfachste Methode besteht darin, dass man die zu Pulver gestossene Wurzel mit einer Lö-

*) Journ. de Ch. et de Pharm. II, 20.

sung von Kalihydrat in Wasser auskocht, die Lösung filtrirt und daraus das Curcumin durch Sättigung des Alkali's mit einer Säure niederschl... — Eine andere besteht darin, dass man aus d... Wurzel zuerst Extracte, Gummi, u. s. w. d... Auskochen mit Wasser entfernt, wobei ein w... Curcumin mit ausgezogen wird. Dann wird d... Rückstand getrocknet, mit 80 procentigem Al... hol ausgekocht, der Alkohol wieder abdestill... der Rückstand eingetrocknet, das Curcumin da... durch Aether im Sieden ausgezogen, und ... Aetherlösung bis zur Trockne verdunstet. ... so erhaltene Curcumin ist jedoch noch mit ei... flüchtigen Oele verunreinigt, von dem es ei... Geruch hat. Dies wird auf die Weise abge... den, dass man es in Alkohol auflöst, die Lö... mit einer Auflösung von essigsaurem Blei... in Alkohol fällt, wodurch sich ein gelbes P... von Curcuminbleioxyd abscheidet, welches ... dem Waschen zuerst mit Alkohol und darauf ... Wasser durch Schwefelwasserstoff in Wasser ... setzt wird, worauf man es auf ein Filtrum ni... presst, trocknet und dann mit Aether extra... der das Curcumin auflöst und Schwefelblei ... rücklässt. Nach Verdunstung des Aethers b... das Curcumin geruchlos, amorph und durchs... nend zurück. Es hat eine zimmetbraune F... wird aber in Pulverform um so schöner ... je feiner man es zerreibt. Es konnte nicht ... stallisirt erhalten werden, es schmilzt bei + ... kann entzündet werden, brennt mit rus... leuchtender Flamme und lässt Kohle zur... die ohne Asche verbrennt. Bei der trocknen ... stillation wird es zersetzt. Seine Farbe wi...

durch Sonnenlicht gebleicht und zuletzt gelbweiss. Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether, vereinigt sich mit Alkalien und Salzbasen, und diese Verbindungen sind, besonders mit Ueberschuss an Basis, braun gefärbt, worauf sich die Anwendung des Curcuma's zu Reactionspapier gründet. Die Verbindung mit Bleioxyd konnte nicht von unveränderlicher Zusammensetzung erhalten werden. Sie enthielt 43,67 bis 56,63 Proc. Bleioxyd. Es wird von concentrirten Säuren mit carmoisinrother Farbe aufgelöst und unverändert durch Säuren daraus wieder niedergeschlagen. Salpetersäure zersetzt es mit Heftigkeit, wodurch man ein gelbes Harz und einen in Wasser löslichen, gelben, krystallisirenden Körper erhält. Durch Borsäure braun gewordenes Curcumin wird durch Alkali blau. Das Curcumin wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Kohlenstoff	69,501
Wasserstoff	7,460
Sauerstoff	23,039,

aber da sein Atomgewicht nicht bestimmt werden konnte, so konnte auch keine Berechnung seiner Zusammensetzung gemacht werden.

Tournesol en Drapeaux.

Joly*) hat eine Beschreibung von der Bereitung des sogenannten Tournesol en drapeaux mitgetheilt; es sind diess leinene Lappen, die man in den ausgepressten Saft von Croton tinctorium L. oder Chrozophora tinctoria Juss. eingetaucht und nach dem Trocknen in der Luft den ammoniakalischen Dämpfen von Pferdemist ausgesetzt

*) Annal. de Ch. et de Phys. VI, 111.

hat. Die blaue Farbe darin wird leicht zerst[illegible]
und dadurch roth. Sie wird durch Säuren sc[illegible]
riger geröthet wie Lackmus, und sie wird [illegible]
her nicht wieder blau durch Alkali. Die A[illegible]
tigung desselben ist ein Volksgewerbe in [illegible]
Gegend des südlichen Frankreichs (Grand-G[illegible]
gues. Die Waare wird in Holland verw[illegible]
aber man weiss nicht recht zu welchem Z[illegible]
sie dient.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Salicin.

Ich führte im Jahresb. 1840, S. 503, die [illegible]
lytischen Untersuchungen an, welche von P[illegible]
Erdmann und Marchand, Mulder und [illegible]
big über das Salicin angestellt worden sind, [illegible]
welche jeden von diesen Chemikern ver[illegible]
haben, eine verschiedene Formel für das S[illegible]
anzunehmen, in welchen allen etwas Hin[illegible]
war, von denen aber die von Liebig am [illegible]
mit den Metamorphosen des Salicins im [illegible]
klang stand. Dieser Körper ist nun wieder [illegible]
genstand von neuen Forschungen gewesen.

Gerhardt*) hat das Salicin durch Ve[illegible]
nung in Sauerstoffgas analysirt und folgend[illegible]
sultat erhalten (C = 75,00):

	Gefunden		Atome	Berech[illegible]
Kohlenstoff	55,28	55,24	42	55,26[illegible]
Wasserstoff	6,50	6,53	56	6,13[illegible]
Sauerstoff	38,22	38,23	22	38,60[illegible]

Dies unterscheidet sich um 1 Aequi[illegible]
Wasserstoff von der von Liebig aufge[illegible]
Zusammensetzung:

1 Atom Saliretinhydrat = 30C + 30H + [illegible]
2 At. Traubenzucker = 12C + 28H + [illegible]
= 42C + 58H + 2[illegible]

---

*) Journ. f. pract. Chem. XXV, 255. XXVIII, 34.

Frägt man: wie kann diese Analyse 0,4 Proc. Wasserstoff zu viel geben, ohne gleichzeitig 3,2 Proc. Sauerstoff zu viel auszuweisen? so sieht man sogleich ein, dass diese Zusammensetzungsformel nicht richtig sein kann. Für 56 Atome Wasserstoff hat die Analyse 0,4 Proc. Wasserstoff zu viel und für 58 Atome hat sie 0,195 Proc. zu wenig gegeben. Es ist also klar, dass wenn die analytischen Zahlen richtig sind, die Formel ganz andere Zahlen enthalten muss.

Gerhardt hat gefunden, dass sich durch Behandlung des Salicins mit Kalihydrat im Schmelzen überspiraeasaures Kali bildet, wozu es aber nach seinen Versuchen erforderlich ist, das Salicin im Ueberschuss anzuwenden, und eine gelinde Erhitzung fortzusetzen, bis die Masse, welche anfangs braun wird, wieder weiss geworden ist. Mit zuviel Kali soll man nach ihm spiraeasaures Kali und ein braunes Harz erhalten, die sich schwierig in überspiraeasaures Kali verwandeln lassen. Das Salz wird in Wasser aufgelöst, die Lösung mit Salzsäure übersättigt und das Gefäss in kaltes Wasser gestellt, wodurch sich die Säure in Gestalt eines krystallinischen Magma's absetzt, welches durch Umkrystallisiren aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Wasser gereinigt wird. Die Säure wurde analysirt und aus $C^{14}H^{10}O^{5} + \dot{H}$ zusammengesetzt gefunden.

Ehe ich fortfahre, muss ich erst einige Bemerkungen über die Nomenklatur dieser Säuren machen. Die Spiraeasäure wurde von Löwig zuerst *Spiroylhydür* genannt, weil er sie als eine Wasserstoffsäure betrachtete, die Sauerstoff im Radical enthält. Nachdem Piria gezeigt hatte,

dass die Spiraeasäure aus Salicin erhalten wird, wurde dieser Name in Salicylhydrür umgeändert, eine Benennung, die von französischen Chemikern und einigen Deutschen noch jetzt angewendet wird.

Diese Benennung ist indessen aus allen Gesichtspunkten verwerflich, denn entweder sind alle sauerstoffhaltigen Säuren Wasserstoffsäuren, oder keine. So lange man Grund hat, die freien Säuren als Verbindungen von Sauerstoffsäuren mit basischem Wasser anzusehen, so muss auch die Spiraeasäure so betrachtet werden. Der, welcher wasserhaltige Schwefelsäure und ein Salicylhydrür, d. h. eine Wasserstoffsäure von $C^{14} H^{10} O^{4} + H$, annimmt, geht inconsequent zu Werke. Aber wenn die Spiraeasäure eine wasserhaltige Säure ist, so ist sie vollkommen isomerisch mit Benzoësäure, hat, wie diese, ein Radical $= C^{14} H^{10}$, und dieses kann und darf nicht den Namen Benzoyl haben; es kann auch nicht *Salicyl* genannt werden, denn wie auch das Salicin zusammengesetzt betrachtet werden mag, so kann man doch nicht das Radical $C^{14} H^{10}$ darin enthalten annehmen. Die Verbindungen dieses Radicals mit Sauerstoff werden nicht blos aus Salicin, sondern auch aus mehreren andern Körpern hervorgebracht. Es ist also kein Grund vorhanden, die Benennung von Salix zu entlehnen. Dagegen kommt die Spiraeasäure fertig gebildet durch die Natur in Spiraea ulmaria vor, und es ist am natürlichsten und mit unserm Gebrauch am meisten übereinstimmend, den Namen für das Radical von dieser Pflanze abzuleiten. Ich schlage daher vor, dasselbe *Spiryl*, die Spiraeasäure,

$C^{14}H^{10}O^3$, *spirylige Säure*, und die Ueberspiraeasäure, $C^{14}H^{10}O^5$, *Spirylsäure* zu nennen, und diese Namen werde ich hier anwenden.

Phenylhydrat.

Gerhardt hat ferner gefunden, dass wenn man spirylsaures Ammoniak der trocknen Destillation unterwirft, zuerst Ammoniak weggeht und das Salz sauer wird, dass es sich dann aufbläht, und ein dicker öliger Körper übergeht, während sich kohlensaures Ammoniak sublimirt. Dieser ölartige Körper ist Laurent's Hydrate de phényle (Jahresb. 1843, S. 513), welchen Gerhardt nun *Phénol* nennt. Er hat dafür die von Laurent angegebene Zusammensetzung $C^{12}H^{12}O^2$, so wie auch die von demselben davon angegebenen chemischen Eigenschaften gefunden.

Das Phenylhydrat wird auch erhalten, wenn man die gut getrocknete Spirylsäure mit Glaspulver mengt und der trocknen Destillation unterwirft.

Er fand ferner, dass die Spirylsäure mit rauchender Salpetersäure unter heftiger Einwirkung eine rothgelbe Harzmasse hervorbringt, aus welcher, wenn die Salpetersäure daraus ausgewaschen worden ist, durch siedendes Wasser Indigsalpetersäure ausgezogen wird, die er analysirte, und wofür er die bekannte Formel $= C^{14}H^{10}N^2O^{16}$, d. h. $= C^{14}H^8O^4 + \dot{H}\ddot{\ddot{N}}$ erhielt. Man sieht daraus ein, dass die Spirylsäure auf zweierlei Weise zersetzt werden muss, theils in Harz und theils in Indigsalpetersäure, indem hier die Bildung dieser Säure davon abhängt, dass die Elemente von 1 Atom Wasser aus 1 Atom Spirylsäure austreten, gleichwie bei der

Bildung von mehreren anderen ähnlichen Säur z. B. Zimmetsalpetersäure und Benzoësal säure (worin das Radical des Paarlings ebenf $C^{14}H^{10}$ ist, die aber 2 Atome Sauerstoff wen enthält), und es ist wohl wahrscheinlich, d wenn man zur Bildung dieser Säure die Mitscherlich für die Bildung der Zimmet petersäure empfohlenen Vorsichtsregeln (Jah 1842, S. 259) beobachtet, man nichts an als diese Säure bekommen werde.

Gerhardt betrachtet sie als identisch mi ria's Nitrosalicylsäure (Jahresb. 1840, S. aber Piria's Analyse deutet auf Pikrinsal säure, womit er sie auch verglich, wiewohl Analyse nicht völlig damit übereinstimmte 2 Atome Sauerstoff zu wenig gab. Diese le Säure wird auch aus der Indigsalpetersäure bildet.

Wird die Spirylsäure mit Brom behan so erhält man eine harzähnliche Masse, aus durch siedendes Wasser eine neue Säure au zogen wird, die sich beim Erkalten in Ge eines weissen krystallinischen Pulvers aus Flüssigkeit absetzt; dasselbe löst sich leicht Alkohol und schiesst während dessen Verdun in ziemlich grossen Krystallen an. Sie be nach Gerhardt's etwas schwankender An aus $C^{14}H^{10}Br^{2}O^{6} = C^{14}H^{8}O^{4} + \dot{H}\dot{B}r$. Sie also eine gepaarte unterbromige Säure, in wel der Paarling derselbe ist, wie in der In salpetersäure.

Er hat ausserdem eine Analyse von dem Sa retin gemacht, die aber sehr verschieden von d

von Piria gemachten ausgefallen ist. Ich stelle sie hier zur Vergleichung neben einander:

	P.	G.
Kohlenstoff	72,95	76,5
Wasserstoff	5,75	6,3
Sauerstoff	21,30	17,2.

Auch Marchand hat die Zusammensetzung des Salicins in eine genauere Erwägung gezogen und selbst 5 Analysen damit ausgeführt, während Erdmann auf sein Ersuchen ebenfalls eine Analyse damit anstellte. Nach dem veränderten Atomgewicht des Kohlenstoffs wurden 11 andere Analysen, theils ältere von ihm und Erdmann, theils von Piria, Otto und Mulder berechnet. Der grösste Kohlenstoffgehalt war in einer von seinen älteren Analysen = 54,76 und der niedrigste in einer von Mulder's Analysen = 54,13. Die Mittelzahl von allen diesen 17 Analysen stimmte mit der folgenden berechneten Zusammensetzung überein.

	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	28	54,72
Wasserstoff	38	6,19
Sauerstoff	15	39,09

Hier ist also in 17 Analysen von verschiedenen Chemikern ½ Proc. Kohlenstoff weniger gefunden, als Gerhardt bei zwei von ihm angestellten Analysen bekam. Wer hat nun recht? Gerhardt, welcher die Verbrennung in Sauerstoffgas vornahm, oder die Anderen, welche zur Verbrennung Kupferoxyd anwandten?

Wird Marchand's Formel = $C^{28}H^{38}O^{15}$,

---

*) Journ. f. pract. Ch. XXVI, 391.

in Uebereinstimmung mit dem, was ich beim Hämatoxylin als wahrscheinlich dargestellt habe, in $2 C^{14} H^{18} O^{7} + \dot{H}$ umgesetzt, so folgen die Metamorphosen des Salicins daraus mit überraschender Leichtigkeit. Die spirylige Säure = $C^{14} H^{10}$ [illegible] entsteht dadurch, dass von $C^{14} H^{18} O^{7}$ die Bestandtheile von 4 Atomen Wasser austreten, und das Salicin wird, anstatt ein grosses Atomgewicht und eine complicirte Zusammensetzung zu haben, zu dem Oxyd des zusammengesetzten Radicals $C^{14} H^{18}$ reducirt, welches, im Fall sich die Ansichten bestätigen lassen, dann mit Recht den Namen *Salicyl* erhalten muss*).

Marchand hat auch die Spirylsäure aus Salicin mit Kalihydrat bereitet, aber er schreibt vor, einen grossen Ueberschuss z. B. 5 Th. Kalihydrat auf ein Th. Salicin zu nehmen, den Versuch in einer geräumigen Silberschale anzustellen, die Masse fortwährend umzurühren, und die Operation nicht so lange fortzusetzen, bis alles Blasenwerfen aufgehört hat und die Masse ganz weiss geworden ist. Er hat ferner bestätigt, dass die Säure, welche durch Behandlung der Spirylsäure mit Salpetersäure gebildet wird,

---

*) Zur Entscheidung der richtigen Zusammensetzung des Salicins dürfte es aber nöthig werden, auf die Analyse des Salicinbleioxyds zurückzukehren, welches sowohl nach Piria als auch nach Erdmann und Marchand einen bestimmten Bleioxydgehalt enthält (63,35 Proc. oder ungefähr so), und woraus das Salicin unverändert abgeschieden werden kann. $2 \dot{P}b + C^{14} H^{18} O^{7}$ enthält 62,6 Proc. Bleioxyd, aber weniger Kohlenstoff, als aus Piria's Analyse folgt.

digsalpetersäure ist, aus der durch mehr Salpetersäure Pikrinsalpetersäure erhalten wird.

Amorphes Amygdalin.

Winckler's Erfahrung, dass aus der Rinde der Ahlkirsche (Cortex Pruni Padi) ein Amygdalin ausgezogen werden kann, welches zu einem gummiähnlichen Rückstand eintrocknet, gleichwie es mit den Blättern von Prunus Laurocerasus stattfindet, ist von Neumann*) bestätigt worden. Das Alkoholextract der Rinde wurde in Wasser aufgelöst und die Lösung mit durch Kalihydrat gefälltem Bleioxyd digerirt. Die bleihaltige Flüssigkeit wurde durch Schwefelwasserstoff gefällt, filtrirt, zur Extractdicke verdunstet und wieder in Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung schied sich, wenn sie mit ihrem gleichen Volum Aether gemengt wurde, das Amygdalin in Gestalt eines dicken Syrups ab. Dasselbe gab bei der Destillation mit Emulsin ein blausäurehaltiges Bittermandelwasser. Mit Barythydrat wurde amygdalinsaurer Baryt erhalten.

Elaterin.

Zwenger**) hat das Elaterin untersucht. Das Elaterium wird mit Alkohol ausgekocht, die klare Lösung bis zur Hälfte abdestillirt und das Elaterin aus der rückständigen Hälfte durch Wasser abgeschieden. Der grünweisse Niederschlag wird getrocknet mit Aether extrahirt, bis er farblos geworden ist, dann in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, aus dem nun das Elaterin, besonders bei langsamer Verdunstung in einem hohen und schmalen Gefässe, in farblosen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln erhalten wird. Es schmilzt bei

*) Buchn. Repert. Z. R. XXV, 360.

**) Ann. d. Ch. und Pharm. XLIII, 359.

+ 200°, ohne etwas am Gewicht zu verlieren, und erstarrt zu einer amorphen, gelblichen, durchscheinenden, gesprungenen Masse. Es kann entzündet werden, brennt mit russender Flamme und ist nicht flüchtig. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Aether; es ist völlig neutral und unlöslich in verdünnten Säuren. Schwefelsäure löst es mit rother Farbe und Wasser schlägt dann aus der Lösung einen braunen Körper nieder. Siedende Salpetersäure löst es leicht auf und Wasser fällt es unverändert wieder aus. Es enthält keinen Stickstoff und besteht aus (C = 75,815):

	Gefunden		Atome	Berechn.
Kohlenstoff	69,485	69,292	20	69,17[illegible]
Wasserstoff	8,225	8,208	28	7,97[illegible]
Sauerstoff	22,290	22,500	5	22,85[illegible]

Die Atomzahlen haben keinen anderen Grund als die Uebereinstimmung mit der Analyse. Das Atomgewicht hat nicht bestimmt werden können.

Linin. Zu den im Jahresb. 1842, S. 389 mitgetheilten Angaben über das Linin hat Pagenstecher noch folgende hinzugefügt: Es wird aus dem Pulver der getrockneten Pflanze (Linum catharticum) am besten durch wasserfreien Alkohol ausgezogen. Derselbe wird dann abdestillirt, bis nur noch wenig übrig ist, und der Rückstand mit Wasser behandelt, wobei das Linin mit Harz und Blattgrün gemengt zurückbleibt. Aus diesem Gemenge wird es mit concentrirter Essigsäure ausgezogen und aus dieser wieder durch Wasser niedergeschlagen, wodurch man es in Gestalt

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVI, 313.

eines hellen gelbbraunen Pulvers erhält, welches man mit 25 bis 30 procentigem Spiritus auflöst, aus dem es beim Erkalten pulverförmig niederfällt. Die Mutterlauge lässt es in Gestalt eines Firnisses zurück, der durch Wasser weiss wird. Später hat er*) angegeben, das direct mit Alkohol ausgezogene Linin mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol zu mischen, Ammoniak zuzusetzen, das Gemenge zur Trockne zu verdunsten und das Linin aus dem Rückstande mit Aether auszuziehen, der es dann beim Verdunsten rein zurücklässt. Dies gründet sich darauf, dass das Linin mit dem Bleioxyd keine Verbindung eingeht, während die übrigen durch den Alkohol ausgezogenen, in Aether löslichen Stoffe unlösliche Verbindungen damit bilden. Inzwischen ist es denkbar, dass das so bereitete Linin ölsaures Bleioxyd enthalten könnte. Die Lösung in Essigsäure gibt, wenn man sie in niedriger Temperatur verdunsten lässt, Merkmahle von Krystallen. Es schmilzt zwischen $+ 115^0$ und $+ 120^0$. Siedendes Wasser nimmt einen Geschmack davon an und wird beim Erkalten trübe. Von Ammoniak wird es mit gelber Farbe aufgelöst, aber dadurch, dass sich das Linin allmälig verändert. Dieselbe Wirkung üben Kali und Natron aus.

Syringin.

Meillet**) hat die Existenz des von Bernays (Jahresb. 1843, S. 460) entdeckten Syringins (Lilacins) bestätigt, und dasselbe aus den Blättern und Samenkapseln ausgezogen.

---

*) Buchn. Rep. XXIX, 216.

**) Journ. de Ch. et de Pharm. I, 25.

Ononin.

Reinsch*) hat in der Wurzel von *Ononis spinosa* einen eigenthümlichen krystallisirenden Körper entdeckt, den er *Ononin* nennt. Die Wurzel wird mit warmem Alkohol extrahirt und dieser noch warm wieder davon abfiltrirt. Die ins Bläuliche schillernde Tinctur wird bis zur Consistenz eines dicken Syrups abdestillirt und dieser mit Wasser behandelt, um durch dieses lösliche Stoffe auszuziehen. Aus dem Rückstande zieht Aether dasjenige aus, was er lösen kann, als Harz, Fett, Schillerstoff; darauf wird 60 procentiger Alkohol angewendet, welcher aufnimmt, was er kann. Dann bleibt ein hellbraunes Pulver übrig, welches mit Alkohol gekocht wird, aus dem sich nun beim Erkalten das Ononin in unregelmässigen, schmutzig weissen Krystallen abscheidet, von denen durch Verdunsten des Alkohols noch mehr erhalten wird. Die Krystalle werden zu Pulver gerieben und dieses in der Kälte mit 75 procentigem Alkohol behandelt, welcher, ausser ein wenig Ononin, einen Rest von dem S. 384 angeführten bittersüssen Stoff auszieht. Das zurückbleibende gelbe Pulver wird in siedendem Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle vermischt und gekocht, worauf sie siedend filtrirt strohgelb durchgeht und das Ononin in weissen Krystallnadeln absetzt. Durch fortgesetztes Abdestilliren und Erkalten des Alkohols wird noch mehr davon erhalten.

Das krystallisirte Ononin bildet farblose, feine Nadeln, die sich unter dem Mikroscope als vierseitige Prismen ausweisen. Es hat anfangs keinen

---

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVI, 12. XXVIII, 18.

Geschmack, schmeckt aber hintennach etwas süsslich. Es schmilzt leicht und erstarrt krystallinisch, ist theilweise flüchtig, aber grösstentheils zersetzt es sich bei der trocknen Destillation, brennt mit russender Flamme und lässt keine Asche zurück. Es ist unlöslich in Wasser und in Aether, aber löslich in Alkohol und wird daraus durch Wasser in Gestalt eines krystallisirten Pulvers wieder niedergeschlagen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit gelber Farbe aufgelöst, die bald nachher schön hellroth und zuletzt kirschroth wird. Wasser schlägt dann einen braunen Körper daraus nieder, unter Entwicklung eines aromatischen Geruchs. Salpetersäure löst es anfangs unverändert auf, beim Erhitzen bildet sich Oxalsäure, eine bittere Substanz und eine eigenthümliche Säure. Salzsäure greift es in der Kälte nicht an, aber im Sieden bildet es damit einen gelben Klumpen, der erst nach fortgesetztem Sieden zu einem violetten, krystallinischen Pulver zerfällt. Von Kalilauge wird es nicht aufgelöst, wenn man sie nicht damit erhitzt. Beim Erkalten krystallisirt das Ononin in Nadeln wieder aus. Ist die Lösung sehr concentrirt, so erstarrt sie krystallinisch. Von Wasser werden Krystallnadeln von Ononin daraus abgeschieden.

Nigellin.

Reinsch*) hat ferner in dem Samen von Nigella sativa einen eigenthümlichen extractähnlichen Stoff gefunden, den er *Nigellin* nennt. Man extrahirt den zerstossenen Samen mit 80 procentigem Alkohol und destillirt aus der Lösung

*) Pharm. Centralbl. 1842, S. 314.

den grössten Theil vom Alkohol wieder ab. Der Rückstand besteht dann aus 2 Schichten, einem in zurückgeworfenen Lichte indigblauen Oel, welches abgeschieden wird, und einem braunen Liquidum, aus dem man den Rest von Alkohol abdunstet, und dann mit Aether schüttelt, so lange dieser noch etwas auflöst. Das Ungelöste wird mit seiner 12fachen Gewichtsmenge Wasser verdünnt und mit Bleiessig gefällt, die Flüssigkeit filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit, im Wasserbade eingetrocknet, der Rückstand in 90 procentigem Alkohol aufgelöst und die Lösung wieder verdunstet. Der Rückstand wird nicht völlig trocken, sondern bleibt zähe wie venetianischer Terpenthin; er hat eine gelbe Farbe, einen schwachen Kümmelgeruch und einen bitteren Geschmack. Er wird in höherer Temperatur zerstört, löst sich in Wasser und in Alkohol nach allen Verhältnissen, und löst sich nicht in Aether. Er zerfliesst an der Luft, absorbirt Sauerstoff und bildet Absatz. Vor der Behandlung mit Bleioxyd wird er durch sehr verdünnte Alkalien nach einigen Minuten prächtig grün und im Sonnenlichte schillernd. Durch concentrirte Alkalien verwandelt er sich in einen braunen Absatz. Durch Bleiessig wird er nach einigen Augenblicken gefällt. Er wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul und durch Quecksilberchlorid gefällt, aber nicht durch salpetersaures Silberoxyd, wenn er nicht der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt wird, wodurch das Gemenge eine braune Farbe annimmt und sich mit einer Haut von reducirtem Silber überzieht.

Angelicin.

Buchner d. J. *) hat in der Wurzel von Angelica Archangelica einen eigenthümlichen krystallisirenden Körper entdeckt, den er *Angelicin* nennt. Der Angelicabalsam (S. 343) wird in Kalihydrat aufgelöst und durch Destillation von flüchtigem Oel befreit. Das zurückbleibende concentrirte, alkalische Liquidum wird mit Alkohol verdünnt, das Alkali darin mit Kohlensäuregas gesättigt, die Flüssigkeit von dem niedergeschlagenen kohlensauren Kali abfiltrirt, im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher das Angelicin auszieht und angelicasaures Kali u. s. w. zurücklässt. Nach Abdestillation des Aethers bleibt das Angelicin grösstentheils krystallisirt zurück.

Durch Umkrystallisation aus Alkohol wird es in farblosen Krystallen erhalten. Es hat keinen Geruch, und der Geschmack, welcher nicht sogleich bemerkt wird, ist anhaltend gewürzhaft und brennend. Es schmilzt leicht, wird in trockner Destillation zerstört, ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether, und vereinigt sich in der Wärme mit Kali, aber der grösste Theil von der Verbindung schwimmt auf der Lösung in röthlichen, ölähnlichen Tropfen, die beim Erkalten zu einer weissen Masse erstarren. Von dem Kali wird es durch Säuren, selbst durch Kohlensäure abgeschieden. Die Anwendung der Kohlensäure bei der Bereitung gründet sich auf die Zersetzung des Angelicinkali's, worauf es sich mit Aether leicht aus den Kaliverbin-

*) Buchn. Rep, Z. R. XXVI. 177.

dungen, die durch die Kohlensäure nicht zerse[tzt]
werden, ausziehen lässt.

Athamantin. Winckler*) hat aus der Wurzel von At[ha-]
manta Oreoselinum einen eigenthümlichen Kör[per]
abgeschieden, welchen ich schon S. 342 we[gen]
seiner Eigenschaft, Valeriansäure hervorzubrin[gen]
angeführt habe. Die Wurzel wird fein zersto[ssen,]
mit 80 procentigem Alkohol extrahirt, der Al[ko-]
hol abdestillirt, der Rückstand eingetrock[net,]
dann mit reinem Aether ausgezogen, die Lösu[ng]
in Aether mit Blutlaugenkohle behandelt und [der]
Aether wieder abdestillirt, wodurch ein öläh[nli-]
cher Körper zurückbleibt, der allmälig zu e[iner]
unregelmässigen, krystallinischen Masse ers[tarrt,]
die man in ihrer 3 bis 4fachen Gewichtsm[enge]
80 procentigen Alkohols auflöst. In diese Lö[sung]
wird die 60fache Gewichtsmenge kalten Wa[ssers]
in einem anhaltenden feinen Strahl eingem[ischt,]
das Gemenge wohl umgeschüttelt und an e[inem]
kaltem Orte so viel wie möglich in Ruhe [we-]
wenigstens eine Woche lang stehen gelassen, [wo-]
bei sich eine geronnene Masse von feinen K[ry-]
stallen abscheidet. Man kann die Masse auch [in]
siedendem, 60 procentigem Alkohol auflösen, [aus]
dem es dann beim Erkalten in feinen Nadeln, [die]
dem Thein ähnlich sind, anschiesst.

So wie es durch Wasser niedergeschl[agen]
worden ist, bildet es nach dem Trocknen [ein]
weisses Mehl. Es ist völlig neutral, sch[meckt]
wie ranziges Fett und hintennach scharf, sch[milzt]
weit unter dem Siedepunkte des Wassers [zu]
einem farblosen Liquidum, welches krystallin[isch]

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVII, 169.

erstarrt. Es kann entzündet werden, brennt mit röthlicher, rusender Flamme und hinterlässt einen geringen kohligen Rückstand, der leicht und ohne etwas zurückzulassen, verbrennt. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt, und das Destillat hat einen, dem Rüböl ähnlichen Geruch. Es ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf, nicht einmal im Sieden, wobei es nur den Geruch nach ranzigem Fett verbreitet. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe und trübe auf, aus der Lösung fallen nach einigen Minuten grauweisse Flocken nieder, und die Flüssigkeit riecht stark nach Valeriansäure und giebt bei der Destillation ein wenig von dieser Säure. Mit Salpetersäure übergossen sammelt es sich auf deren Oberfläche in farblosen Oeltropfen an, allmälig wird das Gemenge trübe und nach Valeriansäure riechend. In der Wärme wird dieser Geruch stärker entwickelt, wobei sich eine gelbe Masse abscheidet, die wie Axungia nitrica riecht. Mit Kalihydrat gibt es im Schmelzen eine reichliche Menge von valeriansaurem Kali. Es kann Athamantin genannt werden.

Krystallinischer Körper aus Ahlkirschenblumen.

Heumann*) hat in den Blumen von Prunus Padus einen krystallisirenden Körper gefunden. Er digerirte die frischen Blumen mit Alkohol, destillirte den Alkohol wieder ab und erhielt ein zurückbleibendes Liquidum, welches den Geruch der Blumen besass, von dem keine Spur an dem Destillate bemerkt wurde. Aus dem Liquidum

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVIII, 363.

setzen sich nach der Verdunstung bis zur Di
eines dünnen Extracts eine Menge von Kryst
ab, welche, nachdem die Mutterlauge davon
Löschpapier abgetropft worden war, regelm
gebildete Prismen waren, die den Geruch
Ahlkirschenblumen hatten und sich ohne R
stand sublimiren liessen. Sie lösten sich in
petersäure von 1,49 ohne Zersetzung auf,
setzten sich aus dieser Lösung, wenn sie
wenig Wasser verdünnt der freiwilligen Ver
stung überlassen wurde, in Krystallen wi
ab. Er vergleicht diesen Körper mit dem kry
lisirenden riechenden Stoff in den Tonkabo
und im Trifolium Melilotus.

Menyanth. Brandes*) hat aus Menyanthes trifoliata
eigenthümlichen, bitteren, extractähnlichen
abgeschieden und nennt ihn *Menyanth*. Die t
Pflanze wird mit 70 bis 75procentigem Al
extrahirt, der Alkohol wieder abdestillirt, d
gesetzte Harz abfiltrirt, die Lösung, welche Z
enthält, verdünnt und mit Hefe in Gähru
setzt, filtrirt, mit geschlämmten Bleioxyd (2 U
auf ein Pfund von der trocknen Pflanze) ge
und damit unter öfterem Umschütteln ma
Das Bleioxyd wird schön gelb und zum T
von der Flüssigkeit aufgelöst. Dann wir
Flüssigkeit filtrirt, durch Schwefelwasserst
Blei befreit, wieder filtrirt, bis zur Extract
höchstens bei +50° verdunstet, und der R
stand in 95procentigem Alkohol aufgelöst, w
eine braune Masse ungelöst zurückbleibt. D
wird die Alkohollösung mit Blutlaugenkohl

*) Arch. der Pharm. XXX, 154.

der Kälte behandelt, filtrirt, wenn sie fast farblos geworden ist, und auf einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Wenn nur noch wenig davon übrig ist, so wird dieses mit reinem Aether behandelt, um daraus ein Fett auszuziehen, was auch durch Wasser ausgefällt werden kann, worauf man die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten lässt, wobei der Rückstand an den Rändern krystallinisch körnig und in der Mitte weissgelb und durchsichtig wird. Das Menyanthin hat einen äusserst starken, aber rein bittern Geschmack, nicht ähnlich dem des gewöhnlichen Extracts. In Auflösung verträgt es keine starke Erhitzung, über + 50° färbt es sich braun und nimmt den etwas brenzlichen Geschmack des gewöhnlichen Extracts an. Beim Erhitzen schmilzt es und wird zerstört. Es ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether, und gibt keine Verbindungen mit Metallsalzen. Die geringen Fällungen, welche entstehen, rühren von Stoffen her, die durch die Reinigungsmethode nicht völlig entfernt werden konnten.

Rutin.

Weiss*) hat aus den Blättern von Ruta graveolens einen eigenthümlichen krystallinischen Körper abgeschieden und denselben *Rutin* genannt. Die Blätter werden mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, der Alkohol wieder abdestillirt und der Rückstand mit Aether behandelt, welcher das Rutin unaufgelöst zurücklässt. Oder man digerirt die Blätter im Sieden mit Essig, den man noch warm wieder abfiltrirt, und der Rückstand wird

*) Pharm. Centralbl. 1842, S. 903.

ausgepresst. Beim Erkalten scheidet sich das Rutin daraus ab, und nach einigen Tagen hat sich noch mehr daraus abgesetzt. Man kann auch die Blätter mit verdünntem Ammoniak ausziehen und aus der Lösung das Rutin durch eine Säure niederschlagen. In beiden Fällen wird das Rutin durch Aether von den dasselbe begleiteten fremden Stoffen befreit. Das Rutin wird dann in siedendem Alkohol aufgelöst und die Lösung der Verdunstung überlassen, wobei es sich theils als gelbes Pulver und theils in warzenähnlichen Krystallen absetzt. Es ist gelb, schmilzt leicht, gibt beim stärkeren Erhitzen ein gelbes Gas und sublimirt sich theilweise, wird aber grösstentheils zerstört mit dem Geruch nach angebrannten Zucker. Es gibt kein stickstoffhaltiges Destillationsproduct. Kaltes Wasser löst 0,004 und siedendes 0,012 davon auf, und das Aufgelöste krystallisirt beim Erkalten. 76 procentiger Alkohol löst kalt wenig davon auf. 80 procentiger löst es im Sieden mit hellgelber Farbe auf, und aus der Lösung setzt sich während des Erkaltens nichts ab, oder nicht eher, als bis sie zur Consistenz eines Syrups verdunstet worden ist. In Aether ist es unlöslich. Von Säuren wird es mit dunklerer gelber oder brauner Farbe aufgelöst und durch Wasser unverändert wieder daraus niedergeschlagen. Selbst Salpetersäure kann davon abdestillirt werden.

Das Rutin röthet Lackmus und kann mit Basen vereinigt werden. Es bildet mit Alkalien krystallisirende, braungelbe Verbindungen. Die Verbindungen mit Erden sind gelb. Die mit Thonerde ist eine schöne Lackfarbe. Die Lösung

des Rutins in Wasser oder in Alkohol fällt die Metallsalze meistens mit gelber Farbe, wenn nicht das Metalloxyd eine Veränderung der Farbe veranlasst, weshalb die Niederschläge von Eisenoxydul, Eisenoxyd und Kupferoxyd mehr oder weniger tief grün gefärbt sind. Das Rutin widersteht als Farbstoff der Bleichung in der Sonne.

Es scheint in die Klasse der Säuren eingereiht werden zu müssen.

Cniçin.

Vor einigen Jahren zog Nativelle aus der Centaurea benedicta einen krystallisirenden Stoff aus, den er *Cnicin* nannte. Die Bereitungsmethode dafür war dieselbe, wie die für Salicin und Phloridzin. Dieser Körper ist von Scribe*) genauer untersucht worden, der ihn in der ganzen zahlreichen natürlichen Familie der Cynarocephaleen gefunden hat. Er krystallisirt in weissen, durchsichtigen Nadeln, hat keinen Geruch, schmeckt bitter, ist völlig neutral, und verändert sich nicht in der Luft. Er kann geschmolzen werden, zersetzt sich aber, wenn man ihn darüber hinaus erhitzt. Er löst sich schwierig in kaltem Wasser, aber viel mehr in siedendem. Wird seine Auflösung längere Zeit gekocht, so wird sie trübe und setzt einen zähen Körper ab, der so klebrig wie Terpenthin ist. Er löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether. Schwefelsäure wird roth dadurch. Es war zusammengesetzt aus (C=75,00):

	Gefunden	Atome	Berechn.	Atome	Berechn.
Kohlenstoff	62,9	42	63,007	28	63,165
Wasserstoff	6,9	56	6,989	36	6,757
Sauerstoff	30,2	15	30,004	10	30,078.

*) Comptes Rend. XV, 808.

Kohlenstoff und Wasserstoff sind hier in derselben Menge vorhanden, wie in Gerhardt's Analyse des Salicins, aber das Cnicin enthält 4 Atome Sauerstoff weniger, als das Salicin, und wenn nach den Betrachtungen über Marchand's Formel für das Salicin dieses = $C^{14} H^{18} O^{7}$ ist, so würde das Cnicin = $C^{14} H^{18} O^{6}$ sein.

Künstliche Hefe.

Fownes*) hat folgende Bereitungsmethode der Hefe, wo sie nicht vorhanden ist, angegeben. Waitzenmehl wird mit Wasser zu einem steifen Teig angeknetet und dieser leicht bedeckt an einen mässig warmen Ort gelegt. Am dritten Tage sieht man, dass sich darin Luftblasen entwickeln, und er bekommt einen unangenehmen sauren Geruch. Dieser Geruch verschwindet bald wieder, die Luftentwickelung vermehrt sich und die Masse bekömmt einen spirituösen Geruch, der aber nicht unangenehm ist. Dies findet den 6ten oder 7ten Tag statt. Dann ist er fertig, um zur Hefebereitung angewandt zu werden. Zu diesem Zweck rührt man ihn mit lauwarmem Wasser genau an, und setzt ihn zu einer guten, mit Hopfen gemachten Malzwürze, die bis auf + 28° bis + 32° erkaltet ist. Das Gemenge geräth in einigen Stunden in volle Gährung, nach deren Beendigung man auf dem Boden des die Substanz enthaltenden Gefässes eine vortreffliche Hefe findet. Die geklärte Flüssigkeit ist ein wohlschmeckendes Getränk.

Fownes hat nicht die Verhältnisse der Stoffe vorgeschrieben, aber folgendes Beispiel weist es ungefähr aus: Eine mässige Handvoll Waitzen-

*) Phil. Mag. XXI, 352.

mehl wurde mit kaltem Wasser zu einem steifen Teig eingeknetet, derselbe in Papier eingewickelt und in einem geheizten Zimmer nicht weit von einem Kachelofen 7 Tage lang aufbewahrt, während dessen er von Zeit zu Zeit umgeknetet wurde. Dann nimmt man 1 Kanne Malzschrot und 3 Kannen Wasser mit einer angemessenen Menge Hopfen zu einer Würze und mengt diese mit dem gegohrenen Waitzenmehl. Nach beendigter Gährung wurde davon fast $\frac{1}{2}$ Maas vortrefflicher Hefe zum Brodbacken erhalten.

Dies verdient besonders von Landleuten beachtet zu werden, die sich oft keine Hefe verschaffen können, wenn sie derselben bedürfen.

Piesse*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass in der Maische, die man beim Brauen auslaugt, und nachdem die Würze davon abgelaufen ist, noch Stärke zurückbleibt, welche aus Mangel an Diastas nicht in Zucker übergeführt worden ist. Diesem Uebelstand wird nach seiner Angabe dadurch abgeholfen, dass man $\frac{1}{10}$ von dem Malz zurücklässt und dieses beim zweiten Aufgiessen des siedenden Wassers wieder zusetzt. Er empfiehlt, und wahrscheinlich mit Grund, in das Gefäss, in welches die Würze zum Erkalten abgezapft wird, einen losen schwimmenden Boden zu legen, um eine anfangende Oxydirung durch den Zutritt der Luft zu verhindern.

Producte der Weingährung Refractionsindex d. Alkohols.

Deville**) hat den Refractionsindex des wasserfreien Alkohols zu 1,0787 bestimmt. Er wird

*) Phil. Mag. XXI, 317.

**) Annal. de Ch. et de Phys. V, 136.

durch Wasser vermindert, aber auf die Weise, d
die Verminderung zuerst zunimmt und dann wi
abnimmt, so dass der Refractionsindex all
immer grösser wird, bis 1 Aequivalent Alk
sich mit 1 Atom Wasser vereinigt hat, d. h.
$C^4H^{12}O^2+\dot{H}$ entstanden ist. Deville hat
Wasserprocente dann zu 19,6 berechnet,
sie sind nicht höher als 16,353, und mit die
Grade der Verdünnung mit Wasser hat er k
Versuche angestellt.

Leichte Bildung der Aetherarten durch Pflanzensäuren.

Gaultier de Claubry*) hat eine Meth
angegeben, um mit verschiedenen Pflanzensäu
direct aus Alkohol Aether hervorzubringen,
die Mitwirkung von einer Mineralsäure. Er
hitzt die Säure in einer tubulirten Retorte
stark, als sie es verträgt, ohne sich zu subli
ren oder zu verändern, und lässt den Alk
tropfenweise darauf fallen, wodurch sich sog
Aether bildet und abdestillirt, gemengt mit Al
hol und wenig Wasser. Er hat dies versucht
Oxalsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure
Benzoësäure.

Weinsaures Aethyloxydkali.

De la Provostaye**) hat die Krystallf
von weinsaurem Aethyloxydkali gemessen,
schrieben und abgebildet. Dasselbe krystall
in einem geraden, rechtwinkligen Prisma, w
ches dem rhombischen System angehört.

Oenanthyligsaures Aethyloxyd, hervorgebracht im Pflanzenreich.

Wöhler***) hat auf die Aehnlichkeit a
merksam gemacht, welche in dem Geruch d
Quitten und des oenanthyligsaurem Aethyloxy

---

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XLIII.
**) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 162.
***) Ann. der Ch. u. Pharm. XLI, 239.

stattfindet. Das Riechende in den Quitten befindet sich in ihrer Schale. Wöhler liess die Schale von Quitten mit Wasser destilliren und erhielt auf dem überdestillirtem Wasser einen grösseren Tropfen Oel, welches stark nach dieser Aetherart roch. Als dieses Oel mit Kalilauge gemengt und damit destillirt wurde, ging ein Theil davon unverändert über, so dass es den Geruch behielt; aber das Kali hatte eine Säure aufgenommen, welche nach der Abscheidung mit einer stärkeren Säure, so weit die kleine Menge eine Untersuchung gestattete, die chemischen Eigenschaften der oenanthyligen Säure zu haben schien.

Kokkeltalgsaures Aethyloxyd.

Francis*) hat eine Verbindung des Aethyloxyds mit Kokkeltalgsäure hervorgebracht, indem er in eine gesättigte Lösung der Säure in Alkohol Salzsäuregas einleitete. Sie schied sich einem Theil nach während des Versuchs ab in Gestalt eines fast farblosen Oels, welches beim Erkalten erstarrte. Der Rest wurde daraus durch Wasser abgeschieden. Von freien Säuren wurde sie dann durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron befreit. Sie war eine fast weisse Masse, jedoch mit einem geringen Stich ins Braune. Sie war spröde, geruchlos und von butterähnlichem Geschmack. Sie schmilzt bei $+32^{0}$ lässt sich leicht verflüchtigen und wird partiell zersetzt. Von Kali wird sie wie Aetherarten im Allgemeinen zersetzt.

Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus ($C = 75{,}12$):

---

*) Ann. der Ch. u. Pharm. XLII, 261.

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,552	39	76,766
Wasserstoff	12,847	78	12,753
Sauerstoff	10,601	4	10,481

$= C^4 H^{10} O + C^{35} H^{68} O^5$.

Elaylgas. John Davy gab früher an (Jahresb. 1823, S. 69), dass man bei der Bereitung des Elaylgases aus Schwefelsäure und Alkohol ein Gas erhalte, welches mit $\frac{1}{10}$ Kohlenoxydgas gemengt sei. Vogel d. J.*) hat dieses Verhalten untersucht und gefunden, dass diese Angabe nicht ungegründet ist. Er mischte 1 Unze Alkohol von 0,80 specif. Gewicht mit 4 Unzen concentrirter Schwefelsäure, und erhielt durch Destillation desselben 11¼ Liter Gas, aufgefangen in 15 nach einander gefüllten gleich grossen Glasglocken, also ¾ Liter in jeder.

Bei der Untersuchung zeigte es sich, dass das Elaylgas schon von Anfang an Kohlensäuregas enthielt, welches mit Kalkwasser abgeschieden werden konnte. Der erste Drittheil des Gases war nach Abscheidung der Kohlensäure reines Elaylgas. In dem zweiten Drittheil war Kohlenoxydgas in zunehmender Menge enthalten. Als das Elaylgas im Dunkeln durch Chlorgas condensirt wurde, blieb Kohlenoxydgas zu höchstens 4 Procent übrig, welches an seinen Eigenschaften erkannt werden konnte, und in dem letzten Drittheil kam fast nur Kohlenoxydgas.

Eine jede von diesen Metamorphosen gehört nur einer gewissen Temperatur an. Ich führte im Jahresb. 1843, S. 488, Mitscherlich's Er-

*) Journ. f. pr. Chem. XXV, 300.

fahrung an, dass Schwefelsäure den Alkohol in Wasser und Elaylgas bei einer Temperatur von + 160° bis + 170° katalysirt, wenn dampfförmiger Alkohol in eine so verdünnte Schwefelsäure eingeleitet wird, dass sie bei + 160° siedet, und dass sich die Flüssigkeit dadurch nicht einmal färbt. Erreicht die Säure eine Temperatur von + 170°, so färbt sie sich; es findet gleichzeitig keine andere Metamorphose statt, die Producte von beiden mengen sich, die der ersten im Abnehmen und die der zweiten im Zunehmen, bis bei einer gewissen noch höheren Temperatur die der ersteren aufhören und die der letzteren fortfahren. Dies enthält die Erklärung des von John Davy beobachteten und von Vogel d. J. bestätigten Factums.

Unbestimmte Verbindung von Chlorcyan mit Alkohol.

Stenhouse*) hat einen neuen krystallinischen Körper dadurch hervorgebracht, dass er eine Lösung von Quecksilbercyanid oder von wasserfreier Cyanwasserstoffsäure in Alkohol mit trocknem Chlorgas behandelte. Dies führte er auf folgende Weise aus: 4 bis 5 Unzen Quecksilbercyanid wurden äusserst fein pulverisirt, in einer tubulirten Retorte mit einer gleichen Gewichtsmenge starken Alkohols übergossen und damit anfangs gelinde erhitzt, so dass die Alkohollösung völlig gesättigt wurde. Dann wurde die Retorte in Wasser gestellt und durch dieses so abgekühlt, dass die Masse in einer niedrigen Temperatur erhalten wurde, und ein so langsamer Strom von trocknem Chlorgas eingeleitet, dass sich die Flüssigkeit nicht dadurch erhitzte. Fin-

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 129.

det dies statt, so bildet sich Chlorcyan so rasch, dass es weggeht, was hier nicht Absicht ist. Nachdem das Einleiten des Chlorgases einige Zeit fortgesetzt worden ist, so beginnt eine Entwickelung von Kohlensäuregas und Abscheidung von Salmiak in Krystallen. Man unterbricht dann das Einleiten des Chlors, weil sonst dadurch das Product wieder zersetzt werden und schwerer Salzäther erhalten würde.

Das Liquidum wird nun mit Wasser gemengt, welches den Salmiak auflöst, aber andere Krystalle in langen, silberweissen Nadeln abscheidet. Geschieht die Verdünnung mit heissem Wasser, so scheiden sich diese langsamer ab, aber grösser und regelmässiger. Sie werden durch Waschen mit kaltem Wasser von der Mutterlauge befreit und sind dann rein. Die Lösung enthält, ausser Salmiak, das Doppelsalz von Quecksilberchlorid mit Chlorammonium.

Die Bereitung mit Cyanwasserstoffsäure geschieht auf dieselbe Weise.

Die neue Verbindung krystallisirt in langen, weissen, biegsamen, silberglänzenden Nadeln, welche schwefelsaurem Chinin ähnlich sind. Sie ist neutral, ohne Geschmack und Geruch, schmilzt bei + 140° und beginnt sich zu sublimiren, wird sie aber bis zu + 160° erhitzt, so fängt sie an sich zu zersetzen mit dem Geruch nach benzoësaurem Aethyloxyd. Sie lässt sich entzünden und brennt mit einer grossen, gelben Flamme ohne Rauch. Sie ist wenig löslich in kaltem Wasser, löst sich aber etwas mehr in siedendem, aus dem sie beim

Erkalten anschiesst. In Alkohol und in Aether ist sie leicht löslich und krystallisirt bei deren Verdunstung. Aus der Lösung in beiden wird sie in Wasser abgeschieden. Sie löst sich in kaustischem Ammoniak in der Wärme und setzt sich beim Erkalten in Krystallen wieder daraus ab. Von kaustischem Kali wird sie zersetzt unter Entwicklung von Ammoniak, und die Flüssigkeit färbt sich dadurch braun. Schwefelsäure löst sie ohne Zersetzung auf, und Wasser scheidet sie dem Ansehen nach unverändert wieder daraus ab. Sie wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden	Atome		Berechnet
Kohlenstoff	35,314	8	16	35,185
Wasserstoff	5,055	14	28	5,115
Stickstoff	10,350	2	4	10,365
Chlor	25,930	2	4	25,916
Sauerstoff	23.351	4	8	23,419

Nach einer von Liebig gegebenen Anleitung betrachtet er sie als zusammengesetzt aus

3 At. Aldehyd = 12C+18H+3O
3 At. Chlorcyan = 4C +4N+4Cl
3 At. Wasser = 10H+5O

= 16C+28H+8O+4N+4Cl.

Gegen diese Zusammensetzungsansicht kann erinnert werden, 1) dass eine Verbindung von Chlorcyan mit einem Oxyd wohl keine grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, und 2) dass die Annahme von 5 Atomen Wasser darin wohl ganz unwahrscheinlich ist. Weniger unwahrscheinlich wäre folgendes:

1 At. chlorigsaures
Aethyloxyd . . $= 4C + 10H + 2Cl + 4O$
1 At. Elaylcyanür $= 4C + 4H + 2N$
$= 8C + 14H + 2N + 2Cl + 4O.$

Man kann dies auch umdrehen in Aethylcyanür und chlorigsaures Elayloxyd.

Eine solche Aetherart, in welche chlorige Säure eingeht, ist nicht bekannt; aber 1841 wussten wir noch nicht, dass sich eine von den Säuren des Chlors mit Aethyloxyd vereinigt. Seitdem haben wir eine solche kennen gelernt, und die Zukunft lehrt uns gewiss noch mehrere kennen.

Producte der Fäulniss.

Hermann*) hat die Mittheilungen über die Producte der Torf- und Humusbildung fortgesetzt, welche ich im Jahresb. 1843, S. 499 anführte. Der Gegenstand ist schwierig zu erforschen, die Erforschung von grosser Wichtigkeit, und die Bemühungen darum sehr rühmlich. Aber der, welchem es glücken soll, muss im Anfange der Arbeit alles Theoretisiren aufgeben, er muss Untersuchungen mit unverdrossener Mühe und strenger Kritik anstellen, und vielleicht kommt dann die Theorie von selbst hervor, wenn die Masse von gesammelten zuverlässigen Erfahrungen hinreichend ausgedehnt worden ist.

Producte der trocknen Destillation.
Holzspiritus.

Deville**) hat das verschiedene specif. Gewicht des Holzalkohols in wasserfreiem Zustande und für jede 10 Procente Wasser, mit denen er verdünnt worden ist, untersucht. Die Versuche wurden bei +9° angestellt.

*) Journ. f. pr. Ch. XXV, 189 u. XXVII, 165.
**) Ann. de Ch. et de Phys. V, 139.

Wassergehalt	Specif. Gewicht.
0	0,8070
10 Procent	0,8371
20	0,8619
30	0,8873
40	0,9072
50	0,9232
60	0,9429
70	0,9576
80	0,9709
90	0,9751
95	0,9857

Werden diese auf + 15° Temperatur reducirt, so zeigt es sich, dass sie fast vollkommen mit denen des Weinalkohols übereinstimmen, und dass auch der Holzalkohol ein Maximum von Contraction hat, was aber stattfindet, wenn sich 1 Aequivalent Holzalkohol mit 3 Atomen Wasser vereinigt hat, d. h. wenn $2C^2H^8O^2 + 3\bar{H}$ entstanden ist, wo er dann 45,75 Procent Wasser enthält. Die Contraction ist so genau gleich, dass der Unterschied keine gewöhnliche Beobachtungsfehler übersteigt. Der Refractionsindex ist für beide derselbe, aber das Maximum von diesem für Gemenge mit Wasser findet nicht bei 1 Atom Wasser statt, wie dies beim Weinalkohol der Fall ist, sondern bei 3 Atomen oder bei dem Maximum der Contraction.

Ure*) hat ebenfalls eine solche Tabelle über die specif. Gewichte für Gemenge von Holzalkohol mit Wasser aufgestellt, aber er hat das specif. Gewicht des wasserfreien Holzalkohols bei

*) Phil. Mag. XIX, 511.

$+ 50^{0},5 = 0,8136$ gefunden. Er hat die Contraction nicht wahrgenommen und weicht also um Vieles bei den grösseren Wassergehalten ab.

Salpetrigsaures Methyloxyd.

Hare*) hat angegeben, dass durch Vermischung von Holzalkohol mit Schwefelsäure und salpetrigsaurem Kali salpetrigsaures Methyloxyd erhalten wird, welches in Rücksicht auf seine Farbe, seinen Geruch und Geschmack dem salpetrigsaurem Aethyloxyd ähnlich ist, aber doch nicht bis zu dem Grade, dass sie dadurch nicht unterschieden werden könnten. Dieselbe Operationsmethode empfiehlt er zur Bereitung des salpetrigsaurem Aethyloxyds.

Unterchlorigsaures Methyloxyd.

Hare gibt auch an, dass er einen Aether aus Holzalkohol mit unterchloriger Säure erhalten habe, der einen eigenthümlichen, angenehmen Geruch besitzt, nicht $+ 60^{0}$ verträgt, ohne mit Gasentwicklung zersetzt zu werden. Die Angaben darüber sind kurz und unvollständig.

Oxalsaures Methyloxyd.

Croft**) hat gefunden, dass das oxalsaure Methyloxyd am besten aus 1 Th. Holzalkohol, 1 Th. Oxalsäure, die von allem Krystallwasser befreit worden ist, und $\frac{1}{8}$ höchstens $\frac{1}{4}$ Th. Schwefelsäure gebildet wird, indem man sie zusammen destillirt und das Uebergehende in die Retorte wieder zurückgiesst. Zuletzt kann man noch 1 oder 2 Th. Holzalkohol hinzufügen. Wenn man dann die Operation nicht weiter mehr fortsetzen will, so wird das oxalsaure Methyloxyd mit Wasser abgeschieden, weil es leicht zersetzt wird, wenn man es in der Auflösung lässt.

*) Phil. Mag. XXI, 150.

**) Das. p. 315.

Löst man es in Weinalkohol und vermischt die Lösung mit einer Auflösung von Kalihydrat in Weinalkohol, so dass sie gerade anfängt alkalisch zu reagiren, so schlagen sich perlmutterglänzende Schuppen von oxalsaurem Aethyloxydkali nieder, die mit Alkohol ausgewaschen werden können. Hier ist also in Folge einer Art von doppelter Zersetzung der Holzalkohol auf Kosten des Weinalkohols wieder hergestellt worden. Geschieht die Lösung von beiden in Holzalkohol, so scheidet sich kein solches Salz ab, aber wenn der Alkohol dann verdunstet wird, so bleibt ein anderes noch nicht untersuchtes Salz zurück, welches vielleicht oxalsaures Methyloxydkali sein kann.

Oxaminsaures Methyloxyd.

De la Provostaye*) hat gefunden, dass oxaminsaures Methyloxyd (Oxamethylan) mit oxaminsaurem Aethyloxyd (Oxamethan) isomorph ist, und dass man im Allgemeinen Veranlassung hat zu vermuthen, dass Aethyloxyd und Methyloxyd isomorphe Verbindungen geben, gleichwie Kali und Ammoniumoxyd.

Korksaures Methyloxyd.

Laurent**) hat angegeben, dass mit kaustischem Ammoniak übergossenes korksaures Methyloxyd sich im Verlauf von einigen Tagen in einen krystallinischen Körper verwandelt, der nach dem Waschen mit kaltem Alkohol und Auflösen in siedendem Alkohol regelmässig anschiesst. Derselbe scheint eine amidartige Verbindung zu sein, ist aber nicht analysirt worden.

---

*) Journ. f. pr. Ch. XXVI, 425.

**) Daselbst, XXVII, 313.

Paraffin.

Levy*) hat unter Duma's Leitung das Pa-
raffin analysirt, welches durch trockne Destill-
von mehreren Stoffen erhalten worden war.
war von allen diesen gleich, hatte 0,89 spe-
Gewicht (bei welcher Temperatur ist nicht an-
geben), schmolz bei $+ 46^0,8$, siedete zwisch-
$+ 370^0$ und $+ 380^0$, und destillirte dann un-
ändert über.

Bei 8 Analysen variirte der Gehalt an Wass-
stoff zwischen 14,76 und 14,94 Proc., und
des Kohlenstoffs zwischen 84,95 und 85,22.
Mittelzahl von 8 Analysen gab:

		Atome	Berechnet
Kohlenstoff	85,03	20	85,126
Wasserstoff	14,87	42	14,847

Es ist klar, dass diese Formel sehr unsi-
ist, da sie nur auf der Uebereinstimmung mit
analytischen Zahlen beruht. Er versuchte
das specif. Gewicht des Paraffingases zu bes-
men, aber dabei bildete sich immer ein w-
Kohlenwasserstoffgas welches sich nicht wi-
condensiren liess. Mit einer Correction für die
wurde es = 10,0 bis 11,8 erhalten. Aber
Gewicht von 20 Volumen Kohlenstoffgas und
Vol. Wasserstoffgas, condensirt zu 2 Vol., be-
nur 9,879. Von 20 Vol. Kohlenstoffgas und
Vol. Wasserstoffgas wiegt es 11,8 und es ent-
dann 85,20 Procent Kohlenstoff und 14,78 Pr-
cent Wasserstoff, welche Zahlen ebenfalls z-
schen die Resultate der angestellten Analy-
fallen.

Levy hofft durch Metamorphosen des Par-

*) Annal. de Ch. et de Phys. V, 395.

fins mit Chlor zu einem sichern Resultate zu gelangen.

Das Naphtalin ist Gegenstand von mehreren Untersuchungen gewesen, bei denen eine erstaunliche Menge von Metamorphosenproducten gefunden worden ist. Laurent*) hat angekündigt, dass er nicht weniger als 43 solcher kennen gelernt habe, die er nach ihm eigenthümlichen theoretischen Ansichten aufstellt, und da die alte as- es- is- os- us-Nomenklatur für eine so grosse Anzahl von Verbindungen unzureichend war, so hat er nun neue Nomenklatur-Principe entworfen, und die Verbindungen unter neuen Benennungen aufgestellt, welche wo möglich noch mehr den richtigen Grundlagen für eine rationelle Benennungsweise widerstreitend sind. Es ist in der That zu bedauern, dass ein Chemiker, welcher eine so ausgezeichnet hohe Stellung unter denen einnimmt, welche sich mit der organischen Chemie beschäftigen, und welcher ein so grosses Talent für die Ausführung seiner Untersuchungen besitzt, bei der Beurtheilung ihrer Resultate sich so in dem engen Kreise, worin er sich für den Augenblick bewegt, abschliesst, dass er keinen Seitenblick auf die Wissenschaft im Allgemeinen wirft, um zu prüfen, ob sich auch diese, auf Einzelheiten beziehenden Ansichten in das Lehrgebäude der Wissenschaft im Ganzen einführen lassen, ohne welches keine Theorie für einen einzelnen Fall mit einigem Schein von Annehmbarkeit aufgestellt werden kann **).

Naphtalin.

*) Journ. f. pract. Ch. XXVII, 29.

**) Dies ist ein Fehler, mit dem im Allgemeinen diejenigen behaftet sind, die nicht ihre chemischen Arbeiten mit vorherge-

Nitronaphtaléise.

Laurent *) hat ferner verschiedene weit[illegible] Producte von der Einwirkung der Salpetersä[illegible] auf Naphtalin beschrieben. Er erhitzte 1 P[illegible] Salpetersäure in einer ziemlich grossen Ret[illegible] bis zum Sieden, setzte Naphtalin in kleinen P[illegible] tionen nach einander hinzu, so lange es sich n[illegible] darin auflöste, und liess die Retorte dann er[illegible] ten, wobei sich der Körper daraus abschied, [illegible] Laurent Nitronaphtalèse nennt. (Jahresb. 18[illegible] S. 364. Er ist $= C^{10}H^{6}O + \dddot{N}$ und kann [illegible]

gangenen gründlichen Untersuchungen unorganischer Ver[illegible] dungen begonnen haben, und je mehr es in Zukunft [illegible] brauch wird, sich schon nach mittelmässigen Studien der [illegible] ganischen Chemie ausschliesslich mit organisch-chemis[illegible] Untersuchungen zu beschäftigen, desto grösser wird [illegible] Anzahl derer werden, welche auf dieselbe Weise ver[illegible] ren. Auf diesem Wege wird die organische Chemie [illegible] Zeit ein schwer entwirrbares Chaos bleiben. Ein gr[illegible] Schritt, dieser Zukunft vorzubeugen, würde darin beste[illegible] wenn sich die Ueberzeugung allmälig geltend machen kö[illegible] dass nicht jede Erfahrung von der Natur ist, um eine [illegible] tige Theorie darüber aufstellen zu können, und wenn [illegible] nach der nach Newton unter den guten Physikern eingefüh[illegible] Methode, mehrere Wahrscheinlichkeiten prüfen und sie [illegible] solche aufstellen wollte, ohne eine davon vorzugsweise [illegible] zunehmen, indem man durch eine solche Annahme [illegible] selten auf Abwege geführt wird, von denen die Eigenli[illegible] am Ende oft jeden Rückschritt verhindert, auch wenn [illegible] Veranlassung bekommen sollte, Verdacht über die Unf[illegible] barkeit derselben zu schöpfen. Mit einem solchen [illegible] in theoretischen Ansichten ist das Leben des Na[illegible] schers reicher an wahrem Genuss, als das der Mens[illegible] von anderen Beschäftigungen, aber ohne dasselbe wir[illegible] oft bitterer, als bei diesen. Mögen wenigstens junge [illegible] ner beim Beginn ihrer Bahn diesen Rath beherzigen.

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLI, 98.

petrigsaures Naphtalesoxyd genannt werden). Die Retorte wurde dann von neuem erhitzt (es ist nicht angegeben worden, ob die Krystalle vorher herausgenommen wurden; man sieht keinen Grund für das Erkalten ein), und im Sieden erhalten, bis sich ein ölartiger Körper auf dem Boden abzusetzen anfing. Nach dem Erkalten hatte sich auf dem Boden eine feste, gelbliche, wachsähnliche Masse angesammelt, die nach dem Abgiessen der Säure mit Alkohol gewaschen und dann einige Augenblicke mit Aether gekocht wurde, wobei ziemlich viel ungelöst blieb, welches salpetrigsaures Naphtalesoxyd war. Die Aetherlösung wurde in einem lose bedeckten Gefässe verdunsten gelassen, wobei sie Krystalle absetzten, von denen das zuletzt übrigbleibende Liquidum abgegossen wurde, weil es, ausser dem krystallisirenden Körper auch einen ölartigen aufgelöst enthielt. Die Krystalle wurden mit neuem, reinen, kalten Aether behandelt, welcher das salpetrigsaure Naphtalesoxyd ungelöst zurückliess, und den neuen Körper während der Verdunstung absetzte. Das Abgesetzte wurde in siedendem Alkohol, worin es schwerlöslich ist, aufgelöst, worauf es beim Erkalten rein anschoss, und nur wenig in der Flüssigkeit zurückblieb.

Diesen Körper nennt Laurent *Nitronaphtaléise*. Er krystallisirt in federartig gruppirten Nadeln, ist schwach gelb gefärbt, unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht zu schmelzen, so dass er schon in siedendem Alkohol schmilzt. Er erstarrt krystallinisch. Beim gelinden Erhitzen beginnt er sich zu sublimiren, wird aber dann bald mit Detonation zersetzt. Er

ist etwas löslich in erhitzter Schwefelsäure u
wird durch Wasser daraus wieder niedergesch
gen. Bei der Analyse gab er 2,33 bis 2,40 P
Wasserstoff und 15 Proc. Stickstoff. Seine Z
sammensetzung wurde gefunden (C = 75,00):

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	49,27	40	49,48
Wasserstoff	2,35	22	2,27
Stickstoff	15,00	10	14,70
Sauerstoff	33,38	20	33,55.

Er kann auf mehrfache Weise zusammeng
setzt sein. Dass er Salpetersäure oder salpetri
Säure enthält, scheint schon aus seiner Verbr
nung beim Erhitzen zu folgen. Aber er k
nicht nach Laurent's Ansicht zusammenges
sein, nämlich aus 1 Atom $C^{20}H^{11}$, verbunden
$\frac{5}{2}$ At. $\dddot{N}$ und $\frac{1}{2}$ At. Wasser. Laurent ni
nämlich die empirische Formel zu $C^{20}H^{11}N^{5}O^{10}$

In der Analyse besteht eine Unsicherheit ü
1 Aequivalent Wasserstoff. Sie hat mehr al
Atome gegeben. 24 Atome betragen 2,48 P
Bei einem Versuche wurden 2,4 Proc. erhal

In dem Falle, wo die Formel = $C^{20}H^{24}$
O^{20} ist, enthält er dasselbe Radical, wie sal
trigsaures Naphtalesoxyd, aber verbunden
mehr Sauerstoff und mit salpetriger Säure.
salpetrigsaure Naphtalesoxyd ist nämlich =
$H^{6}O + \dddot{N}$ oder = $C^{20}H^{12}O^{2} + 2\dddot{N}$, aber wel
Formel die richtige sei, ist unmöglich zu entsch
den. Der hier analysirte Körper kann = (2 C
H^{12}+5O) +5$\dddot{N}$ sein. Aber die Schwierigkeit
zu vermuthen ist gross, weil viele andere Wa
scheinlichkeiten sich gleichzeitig darbieten. Se

können sie z. B. beide ein ternäres Radical enthalten, der eine kann $C^{20}H^{12}N^{2}O^{5} + \ddot{\bar{N}}$ und der andere $= C^{40}H^{24}N^{4}O^{5} + 3\ddot{\bar{N}}$ sein. Es kann darin sowohl salpetrige Säure als auch Salpetersäure enthalten sein. Inzwischen ist es in jeder Hinsicht wahrscheinlich, dass er entweder eine Verbindung von salpetriger Säure mit dem Oxyd eines binären Radicals, oder die von Salpetersäure mit dem Oxyd eines ternären Radicals ist.

Enthält er aber nur 22 Atome Wasserstoff, so würde die Formel $= C^{40}H^{22}O^{5} + 5\ddot{\bar{N}}$ oder $= C^{40}H^{22}N^{4}O^{5} + 3\ddot{\bar{N}}$ werden.

Nitronaphtalise.

Setzt man das Kochen des Naphtalins mit Salpetersäure ein Paar Tage lang fort, so erhält man zuletzt fast farblose Krystalle, welche aus den beiden zuletzt angeführten Körpern bestehen, gemengt mit zwei neuen, welche Laurent *Nitronaphtalise* und *Nitronaphtale* nennt. Die Nitronaptalise ist von Marignac (Jahresb. 1843, S. 504) unter demselben Namen beschrieben und mit demselben Resultat analysirt worden. Da aber Laurent's Beschreibung vollständiger ist, so führe ich hier auch diese an. Die relative Quantität von diesen Körpern variirt nach der ungleichen Menge von Säure und nach der ungleichen Zeitlänge, in welcher man das Kochen fortsetzt. Reichen diese Umstände hin, so erhält man am meisten von den neuen Producten, die schwerlöslich in Aether sind und daher durch diesen von den beiden vorhergehenden befreit werden können. Man löst den Körper dann in siedendem Alkohol auf und wendet davon gerade so viel an, dass er, wenn er erkaltet ist, die

Hälfte von den Krystallen in Lösung aufgenom-
men hat. Man überlässt darauf den Alkohol ei
langsamen freiwilligen Verdunstung, wod
man rhomboidale Blätter erhält, gemengt mit
delförmigen Krystallen. Diese Blätter sind Nit
naphtalise, welche man so genau wie mögl
von den Nadeln durch Schütteln und Abgie
abscheidet. Darauf werden die Blätter wieder
siedendem Alkohol aufgelöst, aus dem sie
wieder so gross anschiessen, dass man sie o
Schwierigkeit von den darin noch eingemeng
Nadeln abscheiden kann.

Diese Blätter sind schwach gelb, oft mit
spitzen Winkeln so zusammenhängend, als w
durch mehrere derselben ein Faden gezogen.
sind ohne Geruch, schmelzen bei + 210°
erstarren krystallinisch. In einem offenen
fässe können sie sublimirt werden, aber in e
Rohr entzünden sie sich mit braunem Rauch
lassen Kohle zurück. Sie sind unlöslich in W
ser, nicht sehr löslich in Alkohol, und w
löslich in siedendem Aether. Von Schwefels
und Salpetersäure werden sie aufgelöst ohne
stört zu werden. Eine Lösung von Kali in
kohol zersetzt sie vollkommen im Sieden;
selbe geschieht auch mit Chlor. In Vermeng
mit ungelöschtem Kalk detonirt Nitronapht
beim Erhitzen. Es wurde zusammengesetzt
funden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	45,50	20	45,55
Wasserstoff	2,06	10	1,88
Stickstoff	16,51	6	16,12
Sauerstoff	35,93	12	36,45

Wahrscheinliche rationelle Formeln können, wie schon im vorigen Jahresberichte angeführt wurde, $= C^{20}H^{10}O^{5} + 3\ddot{N}$ und $C^{20}H^{10}N^{2}O^{2} + 2\ddot{N}$ sein.

Nach Laurent ist es, gleichwie nach Marignac, Naphtalin, worin 6 Atome Stickstoff + 12 Atome Sauerstoff dieselbe Rolle spielen, wie 6 Atome Wasserstoff.

Nitronaphtale wurde durch 6tägiges Kochen aller übrigen Producte, die bei der Bereitung der vorhergehenden gebildet worden waren, mit einer hinreichenden Menge Salpetersäure erhalten. Nach Verlauf dieser Zeit setzten sich beim Erkalten schöne durchsichtige Nadeln ab, die in einen Trichter gelegt und darin gewaschen wurden, zuerst mit Salpetersäure und darauf mit Wasser. Die Salpetersäure muss zuerst angewendet werden, weil sonst das Wasser aus der Mutterlauge ein Harz niederschlägt. Die trocken gewordenen Krystalle müssen mit ein wenig Aether geschüttelt werden, um etwa darin zurückgebliebenes Harz daraus wegzunehmen.

Nitronaphtale.

Das Nitronaphtal sieht durchsichtig und farblos aus so lange es feucht ist, wird aber beim Trocknen matt und gelblich. Es schmilzt bei + 215° und erstarrt durchsichtig, rührt man es aber mit einer Spitze und erhitzt man es wieder gelinde, so krystallisirt es. In einem offenen Gefässe sublimirt es sich, in einem Rohr dagegen wird es mit Feuererscheinung zersetzt. Es löst sich äusserst schwierig in siedendem Alkohol und Aether, und setzt sich beim Erkalten daraus in sehr kleinen, schiefen Prismen mit rectangu-

lärer Basis ab. Es wird durch Kochen mit einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol zersetzt, wodurch es sich anfangs orangeroth und dann braun färbt. Es löst sich leicht in concentrirter Schwefelsäure, kann aber, ohne zersetzt zu werden, keine starke Erhitzung damit vertragen. Es detonirt beim Erhitzen mit Barythydrat. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	45,68	19	45,70
Wasserstoff	2,08	10	1,98
Stickstoff	17,25	6	17,03
Sauerstoff	34,99	11	35,29

Es würde in der That sehr verzeihlich sein, dasselbe entweder als identisch mit dem vorhergehenden Körper oder als eine isomerische Modification davon zu betrachten. Allerdings sind die aufgestellten Atomenzahlen verschieden, vergleicht man aber die Analysen, so passen sie eben so gut zu der einen Formel, wie zu der anderen, und vielleicht ist auch ihre Zusammensetzung gleich.

Es wurde angeführt, dass diese Körper zersetzt werden, wenn man sie mit einer Lösung von Kali in Alkohol kocht.

Wird das salpetrigsaure Naphtalesoxyd auf diese Weise ¼ Stunde lang gekocht und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, so schlägt sich ein brauner Körper nieder, den man abfiltrirt. Dann wird die Lösung noch siedend mit Salpetersäure vermischt, wodurch ein schwarzbrauner Niederschlag entsteht, welcher wie Huminsäure aussieht, der mit siedendem Wasser gewaschen, getrocknet und mit Aether

behandelt wird, der einen braunen Körper auszieht. Der Rückstand ist eine humusartige Säure, welche salpetrige Säure oder Salpetersäure enthält, die in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich ist, und welche mit Basen braune, unlösliche, nicht krystallisirende Salze gibt, die beim Erhitzen mit Feuererscheinung zerstört werden. Laurent nennt sie *Nitronaphtalisensäure*. Er konnte keine so unveränderliche Sättigungsverhältnisse mit Basen erhalten, dass sich ihr Atomgewicht daraus bestimmen liess. Seine Analyse nähert sich ziemlich der empirischen Formel $C^{32}H^{20}N^{6}O^{8}$, aus der $C^{32}H^{20}N^{2}O^{2} + 2\dddot{\bar{N}}$ oder $C^{32}H^{20}N^{4}O^{3} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ werden kann. Laurent's Formel ist $= C^{16}H^{9}N^{3}O^{4}$. Der Wasserstoffgehalt ist jedoch mehr als hinreichend für H^{10}.

Durch eine ähnliche Behandlung gibt die Nitronaptaléise eine ganz ähnliche Säure, welche er *Nitronaphtaléinsäure* nennt, und welche aus $C^{26}H^{16}N^{4}O + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ oder auch aus $C^{26}H^{16}N^{4}O^{3} + \dddot{\bar{N}}$ zu bestehen scheint.

Ganz ähnliche Körper werden auch aus dem Nitronaphtalisin und dem Nitronaphtal erhalten. Im Jahresb. 1843, S. 508, führte ich an, dass Marignac die Säure aus dem Nitronaphtalise dargestellt und analysirt hat. Sie wurde so zusammengesetzt gefunden, dass man sie durch $C^{12}H^{6}O^{2} + \dddot{\bar{N}}$ oder vielmehr durch $C^{12}H^{4}O + \dot{H}\dddot{\bar{N}}$ ausdrücken kann.

Ich bemerkte im Anfange dieses Artikels, dass sich salpetrigsaures Naphtalesoxyd abscheidet, wenn man Naphtalin in siedender Salpetersäure auflöst, so lange diese noch etwas davon aufzulösen ver-

mag, und die Lösung dann erkalten lässt. Wi
die Flüssigkeit darauf mit viel Wasser verdün
so schlägt sich noch mehr daraus nieder. D
enthält sie noch eine neue Säure, welche e
ten wird, wenn man die Flüssigkeit bis zur
rupdicke verdunstet, darauf mit Wasser verdü
dann abfiltrirt von dem was sich dabei absch
det, und wieder verdunstet, wobei die Säure
Krystallen anschiesst. Wird die Mutterlauge
Ammoniak gesättigt, so schiesst daraus das S
von derselben Säure an. Laurent hat sie
trophtalinsäure genannt. Die Mutterlauge,
der sich das Ammoniaksalz abgesetzt hat, gibt w
rend des Verdunstens ein anderes Salz in brau
Körnern, welche mit einer Pincette herausgen
men werden. Dies ist zweifach phtalinsaures A
moniak.

Dieses Salz wird in siedendem Wasser au
löst, die Lösung mit wenig kaustischem Ammo
versetzt und der freiwilligen Verdunstung üb
lassen, wobei es in sechsseitigen Tafeln anschie
die zweifach phtalinsaures Ammoniak sind.

Die Flüssigkeit, aus der sich die braunen K
ner abgesetzt haben, ist sauer. Wird sie mit W
ser verdünnt, so schlägt sich noch mehr von d
sem Salz daraus nieder, gemengt mit einem b
nen Harz. Filtrirt und wieder verdunstet, er
man daraus zuerst Nitronaphtalinsäure in Kry
len, und darauf erstarrt das Liquidum, wenn
einen hohen Grad von Concentration erreicht
zu einer festen, kaum krystallinischen Masse
einer sehr leicht löslichen Säure, die mit Bar
erde ein leicht lösliches Salz bildet. Diese Sä
ist noch nicht genauer untersucht worden.

Im Jahresberichte 1838, S. 342, wurde eine von Laurent entdeckte Säure beschrieben, die derselbe aus Naphtalinchlorid mit Salpetersäure erhalten hatte und Naphtalinsäure nannte, und für welche ich den Namen Dekatetrylsäure vorschlug, weil Naphtalin nicht das Radical in derselben ausmacht. Diese Säure fand er aus $C^{10}H^{4}O^{3}$ zusammengesetzt. Er hat sie nun von Neuem analysirt und zusammengesetzt gefunden aus $C^{8}H^{4}O^{3}$, so wie sie in ihrer Verbindung mit Basen enthalten ist. Aus diesem Grunde hat er ihren Namen in *Phtalinsäure* umgeändert, und diese Säure ist es, welche hier in dem in braunen Körnern angeschossenen Salz enthalten war.

Phtalinsäure.

Er hat ihr saures Ammoniaksalz analysirt und dieses aus $\dot{H}N^{4}+2C^{8}H^{4}O^{3}+\dot{H}$ zusammengesetzt gefunden. Wird dieses Salz der trocknen Destillation unterworfen, so gehen 4 Atome Wasser weg, und es sublimirt sich der Körper, welchen Laurent Naphtalimid (Jahresb. 1838, S. 347) nannte, und welchen er jetzt *Phtalimid* nennt, weil er eine andere Zusammensetzung hat, wie er zuerst angegeben hatte. Aus der Zusammensetzung des Salzes zeigt es sich, dass er aus $C^{16}H^{10}N^{2}O^{4}$ bestehen muss. Dies ist die Zusammensetzung des Indenoxyds, aber gewiss haben hier die Grundstoffe eine andere Anordnung, und hier stossen wir wieder auf dasselbe Phänomen, welches wir bei der Bernsteinsäure in dem sogenannten Succinimid kennen gelernt haben. 2 Atome von der Säure haben 2 Atome Sauerstoff verloren, die mit 4 Atomen Wasserstoff Wasser gebildet haben. Sind diese 4 Atome Wasserstoff aus dem Ammoniak weggenommen, so ist die Verbindung =

Phtalimid.

Marignac *) hatte bei seinen vorhin angeführ-
ten Untersuchungen Veranlassung gefunden, [illegible]
Richtigkeit von Laurent's älterer Analyse [illegible]
nun sogenannten Phtalinsäure in Zweifel zu [illegible]-
hen und deshalb eine analytische Untersuch[illegible]
mit dieser Säure vorzunehmen, wodurch er [illegible]
demselben Resultat wie Laurent gekommen [illegible]
nämlich (C = 75,00):

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	75,86	8	57,83
Wasserstoff	3,64	6	3,62
Sauerstoff	38,50	4	38,55,

$= C^8H^4O^3 + \dot{H}$, was er auch noch weiter d[illegible]
Analysen der Salze vom Ammoniumoxyd und S[illegible]
beroxyd, welche beide wasserfrei erhalten w[illegible]-
den, bestätigte. Marignac berechnet jedoch d[illegible]
Atomgewicht doppelt so gross, und hält die Säu[illegible]
aus dem Grunde für zweibasisch, weil die Ph[illegible]-
linsalpetersäure 2 Atome Basis sättigt.

Wird die Phtalinsäure in einem Destillatio[illegible]
apparate erhitzt, so gibt sie Wasser ab und s[illegible]
limirt sich dann wasserfrei in langen, weiss[illegible]
biegsamen, seideglänzenden Nadeln, die der B[illegible]-
zoësäure ähnlich sind. Sie scheinen rhombo[illegible]
Prismen zu seyn, lösen sich nicht in kaltem W[illegible]-
ser, aber wohl in siedendem, wodurch sie in [illegible]
wasserhaltige Säure übergehen. Sie wurde [illegible]-
sammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	44,77	8	64,86
Wasserstoff	2,71	4	2,71
Sauerstoff	32,52	3	32,43,

*) Annal. d. Ch. und Pharm. XLII, 215.

$= C^8H^4O^5$. Sie enthält also ebenso viel Wasserstoff und Sauerstoff wie die Bernsteinsäure, aber doppelt so viel Kohlenstoff.

Wird sie mit kaustischem Ammoniak übergossen, so vereinigt sie sich damit unter Erhitzung, und beim Erkalten scheiden sich biegsame Krystallnadeln ab, die in Wasser löslich sind. Sie sind nicht phtalinsaures Ammoniak, sondern sie haben eine amidartige Zusammensetzung. Aus dem Ammoniak treten 2 Atome Wasserstoff und aus 2 Atomen Säure 1 Atom Sauerstoff aus, um diesen Körper zu bilden, der zusammengesetzt gefunden wurde aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	61,29	16	61,47
Wasserstoff	3,90	12	3,85
Stickstoff	9,15	2	9,07
Sauerstoff	25,66	5	25,61

$= C^{16}H^8O^5 + NH^2$.

Die Bildung dieses amidartigen Körpers weicht von der Analogie mit Bernsteinsäure ab, deren Amid aus 1 Atom Bernsteinsäure gebildet wird. Aber er besitzt auch nicht die Charactere eines Amids, sondern er reagirt deutlich sauer. Er hat inzwischen insofern eine Eigenschaft eines Amids, als er, wenn man seine Auflösung anhaltend kocht, das verlorene Wasseratom wieder aufnimmt und darauf als zweifach phtalinsaures Ammoniumoxyd auskrystallisirt. Für sich bis zu + 100° bis + 120° erhitzt, gibt er 1 Atom Wasser ab und lässt Phtalimid zurück.

Die gesättigte Auflösung dieses sauren Körpers fällt salpetersaures Silberoxyd. Sind die Lösungen vor der Vermischung siedend heiss, so setzt

sich das Silbersalz in feinen Krystallschuppen a
die unlöslich in Wasser sind, beim Erhitzen sch
zen und dann ohne Verpuffung zersetzt wer
Das Silbersalz besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	35,15	16	35,27
Wasserstoff	2,24	12	2,20
Stickstoff	5,21	2	5,20
Sauerstoff	14,56	5	14,69
Silberoxyd	42,84	1	42,64

$= Ag + C^{16} H^{12} N^2 O^5$. Er ist also offenbar
Amid. Ist er eine Säure von der Zusam
setzung des letzteren Gliedes? Ist er wohl
$C^{16} H^{12} + \ddot{N}$? oder ist er $= C^{16} H^6 O^5$, d. h.
selbe Körper, welcher in der Phtalinsalpeter
die zweite Säure ausmacht, und welcher hier
moniak als Paarling hat $= NH^3 + C^{16} H^6$
Dies zu entscheiden ist nicht möglich. Gegen
erstere Zusammensetzung spricht der Um
dass dieser Körper beim Erhitzen bis zu +…
1 Atom Wasser verliert und sich dadurch in
verwandelt, was wir Phtalimid genannt ha
indem es nicht sehr wahrscheinlich ist, dass
ternäres Radical auf diese Weise zersetzt
Dass die zweite völlig unrichtig ist, sieht
daraus ein, dass sich das Silbersalz beim Er
ohne Detonation zersetzt; es enthält also
Säure vom Stickstoff, und gegen die dritte
eingewendet werden, dass bis jetzt keine äh
Verbindungsart bekannt geworden ist; aber
vor den anderen den Vorzug, dass sie die
wandlung in zweifach phtalinsaures Ammon
oxyd beim Kochen mit Wasser, so wie auch
Verwandlung in Phtalimid beim Erhitzen lei

erklärt. Könnte diese Ansicht bewiesen werden, so würde es dadurch auch entschieden sein, dass Phtalimid ein unrichtiger Name wäre, und dass es Phtalamid heissen müsste.

Zersetzung der Verbindungen von organischen Oxyden mit salpetriger Säure durch Schwefelwasserstoff. Naphtalidin.

Zinin *) hat die glückliche Idee gehabt, die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Verbindungen der salpetrigen Säure mit Oxyden von organischen Radicalen zu untersuchen. Seine ersten Versuche betreffen Laurent's Nitronaphtalase $= C^{20}H^{14}O + \dot{\dot{\dot{N}}}$ und Mitscherlich's Nitrobenzid $= C^{12}H^{10}O + \dot{\dot{\dot{N}}}$. Der Vorgang dabei ist von der grössten Einfachheit. Der Schwefelwasserstoff wird zersetzt, der Schwefel fällt nieder, und der Wasserstoff nimmt den Sauerstoff aus der salpetrigen Säure weg, und aus $\dot{\dot{\dot{N}}}$ entsteht NH^3, d. h. Ammoniak. Das organische Oxyd wird dabei auf die Weise zersetzt, dass sich 1 Aequivalent Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser vereinigt, und dass der Rest mit dem Ammoniak zusammentritt, für welches er einen Paarling bildet, der ihm nicht seine basischen Eigenschaften raubt.

Wird Nitronaphtalase in warmem Alkohol aufgelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so scheidet sich Schwefel krystallinisch ab. Wird darauf der Alkohol abdestillirt, so setzt sich ein schmutzig grüner, ölähnlicher Körper ab, der beim Erkalten krystallisirt. Er ist die neue Base, von der noch ein Theil in dem Liquidum aufgelöst bleibt. Zinin nennt sie *Naphtalidam*. Für die Uebereinstimmung mit den Namen anderer Basen, welche von gepaartem Ammoniak ausgemacht werden, wäre es vielleicht besser, sie *Naphtalidin* zu nennen.

*) Journ. f. pract. Chem. XXVII, 140.

Sie wird auch erhalten, wenn man der Lösung in Alkohol Ammoniak zusetzt, wodurch mehr ... dem salpetrigsauren Oxyd aufgelöst wird, und ... Lösung dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis sie eine schmutzig grüne Farbe erhalten hat. Aber bei der Destillation setzt sich viel Schwefel ab, wodurch das Sieden stossend wird, so dass von Zeit zu Zeit derselbe abfiltrirt werden muss, und es dauert dann doch nicht lange, so findet bei weiter fortgesetzter Destillation dasselbe wieder statt. Es ist daher besser, der Lösung, welche Ammoniumsulfhydrat und Schwefelwasserstoff-Naphtalidin enthält, Schwefelsäure zuzusetzen, wodurch zuerst, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, Schwefel und schwefelsaures Ammoniak niedergeschlagen werden, worauf, wenn noch mehr Schwefelsäure hinzukommt, alles zu einer Krystallmasse von schwefelsaurem Naphtalidin erstarrt, welches sowohl in Wasser als auch in Alkohol ziemlich schwerlöslich ist.

Das Naphtalidinsalz wird durch einige Umkrystallisationen mit siedendem Spiritus gereinigt, dann in Wasser aufgelöst und die Lösung mit Ammoniak versetzt, wodurch sogleich ein wenig Naphtalidin niedergeschlagen wird, was wieder verschwindet, worauf sich die Flüssigkeit mit feinen, weissen, platten Nadeln füllt, die reines Naphtalidin sind; man nimmt sie auf ein Filtrum und wäscht sie mit kaltem Wasser.

Es besitzt einen eigenthümlichen, starken und unangenehmen Geruch und einen beissenden, bitteren Geschmack. Es schmilzt bei + 50°, siedet bei + 300° und destillirt unverändert über in Gestalt eines ölähnlichen Liquidums, welches

..ch gelbliche Farbe hat, und sich lange
..erhält. In offener Luft lässt es sich
..ennt mit einer gelben, russenden
..t viel Kohle zurück. Ein Tro-
..auf einem Uhrglase lange Zeit
..arrt, wenn man ihn berührt,
..ystallinischen Masse. Diese
nicht an, sondern rührt
Luft her, wodurch es
Einwirkung ist ins-
..ge es flüssig ist.
Gefässen aufbe-
..ch darin nicht
..ch in einem
..n Blättern.
..asser, aber leicht
..aether. Wasser schlägt
..o in Spiritus nieder. Es ist
..asis, die nicht auf Lackmus rea-
die aus ihren Salzen durch Ammoniak
..t wird. Mit Säuren bildet es meistens kry-
..llisirende Salze. Es wurde zusammengesetzt
gefunden aus ($C = 75,0$):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	83,90	20	83,82
Wasserstoff	6,40	18	6,28
Stickstoff	9,62	2	9,90
	99,92.		

$= C^{20} H^{12} + NH^{3}$.

Bei der Vereinigung mit Sauerstoffsäuren verwandelt sich das Ammoniak in Ammoniumoxyd durch Aufnahme von 1 Atom Wasser, und mit Wasserstoffsäuren auf gewöhnliche Weise in Ammonium. Die Salze riechen und schmecken wie

die Base, und sie verändern sich, gleichwie die[illegible]
durch den Einfluss der Luft und färben sich [illegible]
Dieselbe Farbe nehmen sie von Salpetersäure [illegible]
Mit concentrirter Salpetersäure verwandelt [illegible]
das Naphtalidin in ein braunes Pulver, von [illegible]
der Alkohol eine violett rothe Farbe annim[illegible]
Wird die Lösung in Salpetersäure verdunstet, [illegible]
bleibt dasselbe braune Pulver zurück, aber [illegible]
mengt mit grünglänzenden Schuppen, die [illegible]
purpursauren Ammoniumoxyd ähnlich sind.

Salzsaures Naphtalidin krystallisirt aus W[illegible]
ser in feinen, asbestähnlichen Nadeln, und [illegible]
Alkohol in feinen glänzenden Schuppen, die [illegible]
bei + 200° in Gestalt einer weissen, wolle[illegible]
lichen Masse sublimiren. Das Salz ist wa[illegible]
frei und besteht aus $C^{20}H^{12} + NH^4Cl$.

Mit Quecksilberchlorid fällt es ein Doppels[illegible]
Gestalt einer käsigen Masse, die sich in siede[illegible]
Alkohol auflöst und beim Erkalten krystallini[illegible]
wieder absetzt.

Mit Platinchlorid schlägt sich ein bräunlic[illegible]
grüngelbes, krystallinisches Pulver nieder, [illegible]
ches nach dem Auflösen in siedendem Wa[illegible]
beim Erkalten wieder anschiesst. Es ist we[illegible]
löslich in Alkohol und in Aether, und beste[illegible]
aus $C^{20}H^{12}NH^4Cl + PtCl^2$.

Das Naphtalidin wird durch Behandlung [illegible]
Chlor zum Theil verharzt und zum Theil in sal[illegible]
saures Naphtalidin verwandelt.

Schwefelsaures Naphtalidin. Das Naphtali[illegible]
löst sich in concentrirter Schwefelsäure zu einer
klaren Flüssigkeit auf, die selbst bei 0° kein[illegible]
Krystalle abscheidet. Sie ist aller Wahrschein-
lichkeit nach die Verbindung der Schwefelsäure

mit der Base, ohne dass sich das Ammoniak darin in Ammoniumoxyd verwandelt hat. Wird Wasser zugesetzt, so scheidet sich das Ammoniumoxydsalz ab, welches die Flüssigkeit mit weissen, schuppigen Krystallen anfüllt. Dasselbe Salz wird erhalten, wenn man die Base in siedender verdünnter Schwefelsäure auflöst, worauf es dann beim Erkalten auf ähnliche Weise in Schuppen anschiesst. Es besitzt den Geruch und Geschmack der Base in hohem Grade, röthet Lackmus, löst sich schwierig in kaltem Wasser und in kaltem Spiritus. Von siedendem Spiritus wird es langsam aufgelöst, aber in der Menge, dass die Flüssigkeit beim Erkalten erstarrt. Bei + 100° zerfällt das Salz zu einem Mehl. Beim Erhitzen in einer Retorte wird es zersetzt mit Entwicklung von schwefliger Säure, während Wasser mit ein wenig von der Base überdestillirt, und Kohle zurückbleibt. In trockner Form kann das Salz unverändert aufbewahrt werden, aber die Lösung davon färbt sich roth. Die Haut wird dadurch erst roth und dann braun gefärbt. Es wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus $C^{20}H^{12}\overset{\cdot\cdot}{N}H^{4}\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$.

Pyrophosphorsaures Naphtalidin ist äusserst schwer löslich sowohl in Wasser als auch in Alkohol, und schlägt sich beim Vermischen der Alkohollösungen als weisses Pulver nieder.

Phosphorsaures Naphtalidin krystallisirt aus Alkohol, worin es kalt schwer löslich ist, in Nadeln. Aus einer im Sieden gesättigten Lösung in Wasser schiesst es in glänzenden Schuppen an. Von der Luft wird es leichter wie das vorhergehende geröthet.

Mit *Salpetersäure* kann man, wenn sie sehr verdünnt mit der Base gesättigt wird, ein Salz in kleinen glänzenden Schuppen erhalten.

Oxalsaures Naphtalidin krystallisirt mit zweierlei Wassergehalt. Das eine enthält 3 Atome Wasser und schiesst in warzenähnlichen Massen an. Das andere enthält 1 Atom und krystallisirt in dünnen, schmalen, silberglänzenden Blättern. Das Salz löst sich in Alkohol und in Wasser. Bei der trocknen Destillation gibt das Salz mit 3 Atomen Wasser ein braungelbes Pulver, welches unlöslich ist in Wasser, aber auflöslich in Alkohol, woraus es sich unverändert wieder abscheidet.

Anilin. Nitrobenzid verwandelt sich, wenn man es auf dieselbe Weise, wie Nitronaphtalase, mit Schwefelwasserstoff behandelt, in Anilin (Jahresbericht 1842, S. 374). Zinin bemerkte nicht sogleich die Identität mit Anilin, und schlug dafür den Namen *Benzidam* vor. Er hat es analysirt und seine Salze mit Salzsäure und mit Schwefelsäure beschrieben.

Das erstere von diesen Salzen schiesst aus Wasser in glänzenden Blättern an und sublimirt sich leicht zu einem weissen Mehl, welches aus feinen Nadeln besteht. Es schmeckt salzig und bitter, löst sich leicht in Alkohol, enthält kein Wasser und besteht aus $C^{12}H^{10} + NH^{4}Cl$.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in Schuppen, welche dem Naphtalidinsalz ähnlich sind. Es hat den Geruch und Geschmack der Base, wird in feuchtem Zustande von der Luft geröthet, löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, enthält kein Krystallwasser und besteht aus $C^{12}H^{10} + NH^{4}\ddot{S}$.

Nitronaphtalése gibt mit Schwefelwasserstoff auch eine ähnliche Basis, die in feinen, rothen Nadeln anschiesst, aber noch nicht weiter untersucht worden ist.

Acrolein.

Bekanntlich wird durch trockne Destillation der fetten Oele unter den Producten ein flüchtiger Körper erhalten, der einen sehr stechenden und reizenden Geruch besitzt, und welcher diese Destillationen so beschwerlich macht. R. Brandes suchte diesen Körper von den übrigen Brandölen abzuscheiden und gab ihm den Namen *Acrolein*. Er theilte mir davon vor mehreren Jahren eine kleine Probe mit, die mich in den Stand setzte, einige Versuche damit anzustellen, aus denen ich den Schluss zog, dass das Acrolein vielleicht in dieselbe Klasse von Körpern gehöre, wie Aldehyd (Lehrb. VIII, 618), und dass es von dieser Seite alle Aufmerksamkeit verdiene.

Redtenbacher*) hat nun über die Bildung dieses merkwürdigen Körpers eine für die Wissenschaft sehr wichtige Untersuchung angestellt, im Zusammenhange mit den Untersuchungen über die Zusammensetzung der fetten Säuren, worüber ich im Jahresb. 1842, S. 286, berichtet habe. Diese Untersuchung hat grosse Schwierigkeiten dargeboten, von denen die grössten in dem Einflusse des Acroleins auf die Gesundheit begründet sind. Ein einziger Tropfen davon in einem Laboratorium verschüttet, macht die Augen aller sich darin befindenden Personen roth und thränend. Durch eine grössere verschüttete Quantität kann man leicht das Bewusstsein verlieren,

*) Privatim mitgetheilt.

und setzt man sich täglich kleinen Mengen von Dampf dieses flüchtigen Körpers aus, was kaum vermieden werden kann, so vermehrt sich die Empfindlichkeit gegen die Wirkungen desselben bis zu dem Grade, dass man zuletzt inflammirte Augen und in Folge davon einen Widerwillen gegen die Beschäftigung damit bekommt, und überhaupt Unbehagen und körperliches Uebelbefinden entsteht. Eine kaum geringere Schwierigkeit lag in der Bereitungsmethode. Das Acrolein wird, bei der Destillation von Fett, mit fetten Säuren und anderen Brandölen gemengt erhalten, von denen es nur einen sehr geringen Theil ausmacht, und von denen es durch eine neue Destillation geschieden werden soll, bei welcher es von den flüchtigeren derselben begleitet wird und wobei es ausserdem durch den Zutritt der Luft zersetzt wird, so dass es in einer Atmosphäre von Kohlensäuregas destillirt werden muss, und nach aller dieser Mühe bekommt man es dennoch nicht rein. — Diese Schwierigkeiten, welche gleichzeitig Widerwillen und Verzweiflung am glücklichen Erfolg veranlassten, schreckten Redtenbacher doch nicht davon ab. Es war natürlich zu erwarten, dass das Acrolein kein Product von allen Bestandtheilen des Fetts sei, und er versuchte daher, nachdem er gefunden hatte, dass aus den Producten von dem Ganzen kein reines Präparat erhalten werden konnte, die Bestandtheile des Fetts für sich zu destilliren, wobei es sich am Ende herausstellte, dass das Glycerin die Bildung des Acroleins veranlasst. Nachdem er mehrere verschiedene Methoden zur Gewinnung desselben in reinem Zustande versucht hatte, glückte ihm dies

am Ende auf folgende Weise: Das von Wasser so viel wie möglich befreite Glycerin wird mit wasserfreier Phosphorsäure gemengt und in einem schwachen Strom von reinem und trocknen Kohlensäuregas destillirt. Das Destillationsproduct ist ein schweres dickes Oel, auf dem eine wässerige Flüssigkeit, welche eine freie Säure enthält, und auf dieser wiederum das Acrolein schwimmt. Das Destillat wird in gelinder Wärme mit Bleioxyd in einem verschlossenen und mit Kohlensäuregas gefüllten Gefässe digerirt, dann destillirt und dabei nur das aufgesammelt, was übergeht, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf + 52° gestiegen ist, worauf man es über geschmolzenem Chlorcalcium trocknet und noch einmal rectificirt, stets, statt in Luft, in Kohlensäuregas.

Das so bereitete Acrolein ist ein wasserklares, ölartiges, das Licht stark brechendes Liquidum, dessen Geschmack unerträglich brennend und dessen Geruch für Nase und Augen zerstörend ist. In völlig luftfreiem Wasser löst es sich in ziemlicher Menge auf und die Lösung ist völlig neutral. In Berührung mit Luft reagirt es nach wenig Augenblicken sauer. Lässt man einen Tropfen Acrolein auf Lackmuspapier fallen, so erstarrt derselbe sogleich während das Papier roth wird. In der Luft und in Sauerstoffgas oxydirt es sich sehr schnell, und dabei wird fast immer ein weisser Körper abgeschieden. Beim Zusammenbringen mit Silberoxyd wird Silber reducirt, während sich die Masse stark erhitzt und gleichzeitig ein Silberoxydsalz gebildet wird. Von concentrirter Schwefelsäure wird es sogleich zersetzt, unter Entwicklung von schwefliger Säure

und Abscheidung von Kohle. Mit Salpetersäure verpufft es, und von Kalihydrat kann man fast dasselbe sagen, bei dessen heftiger Einwirkung ein wohlriechendes Harz gebildet wird. Von Salzsäure wird es nach allen Verhältnissen aufgelöst; einmal setzte sich ein schwarzer Körper ab, der sich nur in einem Stahlmörser zerstossen liess. In Aether löst es sich nach allen Verhältnissen. Ammoniak scheidet aus dieser Lösung kein Salz ab, wenn nicht kohlensaures Ammoniak, im Falle es zufälliger Weise ein wenig Kohlensäure aufgelöst enthielt.

Aber auch die Analyse dieses Körpers bietet Schwierigkeiten dar, die nicht gewöhnlich stattfinden. Wegen seiner Flüchtigkeit kann es nicht in einer Kugel mit offener Spitze in das Verbrennungsrohr eingelegt werden, und ist es darin verschlossen, so zerspringt sie mit Heftigkeit, wodurch die Masse leicht aus dem Rohre geworfen wird. Man muss in die Kugel ausser dem Acrolein auch chlorsaures Kali einschliessen, weil es sonst auf der Innenseite des Glases Kohle zurücklässt. Die Analyse gab (C = 75,854):

	Gefunden	Atome	Ber.	Nach C = 75,854
Kohlenstoff	64,55	6	64,55	64,330
Wasserstoff	7,27	8	7,08	7,125
Sauerstoff	28,18	2	28,37	28,545

In der zuletzt hinzugefügten Berechnung zeigt sich im Bezug auf die Analyse ein grösserer Ueberschuss an Wasserstoff, wie in dem Resultat der ersteren Berechnung. Im Uebrigen wurden 7 nahe mit einander übereinstimmende Analysen angestellt.

Das specif. Gewicht des Acroleins in Gasform

wurde = 1,85 gefunden. 6 Volumen Kohlenstoff, 8 Vol. Wasserstoff und 2 Vol. Sauerstoff wiegen zusammen = 7,7432, aber $\frac{7,7432}{4}$ = 1,9358, eine Abweichung, die wohl bei einem so leicht veränderlichen Körper als unvermeidlich angesehen werden kann.

Das Acrolein verwandelt sich bei seiner Oxydation in der Luft in eine Säure, die sowohl im Geruch und Geschmack als auch in ihren chemischen Eigenschaften mit Essigsäure so viele Aehnlichkeit hat, dass sie leicht damit verwechselt werden könnte. Diese Säure erhält man am leichtesten dadurch, dass man zu einer Lösung von Acrolein in Wasser, allein oder mit ungelöstem Acrolein gemengt, Silberoxyd setzt, während das Gefäss aussen stark abgekühlt wird. Die Einwirkung geschieht mit so starker Erhitzung, dass ohne diese starke Abkühlung Acrolein verloren gehen würde. Es wird Silber reducirt und ein Silbersalz gebildet, welches sich grösstentheils abscheidet. Man setzt dann siedendes Wasser hinzu und erhält es in dieser Temperatur, bis sich das Salz darin aufgelöst hat, worauf dasselbe beim Erkalten blumenkohlähnlich anschiesst. Es ist noch nicht so rein, dass es zu einer Analyse angewandt werden könnte. Man zersetzt es daher mit Schwefelwasserstoff, sättigt die freie filtrirte Säure mit kohlensaurem Natron, und scheidet sie aus dem Natronsalz durch Destillation mit Schwefelsäure wieder ab, worauf sie wieder mit reinem Silberoxyd gesättigt wird. Das so erhaltene Silbersalz wurde analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet	C = 75,12
Kohlenstoff	20,32	6	20,28	20,124
Wasserstoff	1,86	6	1,67	1,672
Sauerstoff	13,10	3	13,37	13,394
Silberoxyd	64,62	1	64,69	64,8[illegible]

Das Salz ist also = $\dot{A}g + C^6 H^6 O^3$, wora[illegible]
folgt, dass die wasserhaltige freie Säure = $\dot{H}$ +
$C^6 H^6 O^3$ ist, so dass sie sich von der Essigsä[illegible]
durch 2 Atome Kohlenstoff mehr im Radicale, u[illegible]
von der Ameisensäure dadurch unterscheidet, d[illegible]
ihr Radical drei Mal so viel Kohlenstoff und W[illegible]
serstoff enthält wie das Formyl. Redtenbach[illegible]
nennt diese Säure *Aërolsäure* mit dem Hinzu[illegible]
gen, dass er auf einen anderen Namen beda[illegible]
sei, der mit den theoretischen Ansichten ih[illegible]
Bildung in Zusammenhange stehe.

Diese Säure ist in concentrirter Form flüs[illegible]
ungefärbt, riecht sauer wie Sauerbraten, schm[illegible]
rein und angenehm sauer, destillirt unverä[illegible]
über und ist in ihrem Verhalten zu Basen [illegible]
vollkommen der Essigsäure ähnlich.

Das *Silberoxydsalz* kann im Ansehen nicht v[illegible]
essigsaurem Silberoxyd unterschieden werden, a[illegible]
es zeigt etwas von der Natur der Formylsäure [illegible]
durch, dass es nicht gekocht werden kann, o[illegible]
dass sich Silber reducirt, und in trockner F[illegible]
verpufft es in höherer Temperatur.

Das *Natronsalz* dagegen ist leichter löslich a[illegible]
das essigsaure, und zeigt auch nicht dessen N[illegible]
gung zu krystallisiren; man erhält es nur in ei[illegible]
warzenförmigen Krystallisation mit daraus her[illegible]
stehenden Spitzen. Das *Barytsalz* trocknet [illegible]
einer gummiähnlichen Masse ein. Das *Blei*[illegible]
gibt warzenähnliche Krystalle.

Die Acrolsäure verwandelt sich leicht in Essigsäure. Löst man das in der Luft geschwärzte Silbersalz in kaustischem Ammoniak auf und sättigt darauf das Ammoniak mit Salpetersäure, so scheidet sich essigsaures Silberoxyd ab. Die Acrolsäure ist ausser Essigsäure in der wässrigen Flüssigkeit enthalten, die durch trockne Destillation von Fett erhalten wird. Sättigt man sie mit kohlensaurem Natron, so scheidet sich essigsaures Natron in kleinen Krystallen daraus ab, und in der Lösung bleibt acrolsaures Natron zurück. Bei langsamer Verdunstung schiesst daraus zuerst noch essigsaures Natron an, gemengt mit acrolsaurem Natron, und nachher das letztere allein.

Wird Acrolein durch Kalihydrat zersetzt, so erhält man zuerst acrolsaures Kali und darauf wird dieses in essigsaures und ameisensaures Kali verwandelt. Durch Destillation des Glycerins mit Schwefelsäure oder durch trockne Destillation eines glycerinschwefelsauren Salzes erhält man stets Acrolsäure unter den Destillationsproducten.

Vermischt man das Acrolein mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht ein weisser käsiger Niederschlag, und der Geruch nach Acrolein verschwindet. Nach einigen Augenblicken, besonders beim Erwärmen, schwärzt sich der Niederschlag, wobei sich acrolsaures Silberoxyd auflöst. Da das Acrolein keine Neigung hat, sich mit Basen zu vereinigen, und da es ein völlig neutraler Körper ist, so lässt es sich wohl vermuthen, dass dieser weisse Niederschlag mit Silberoxyd kein Acroleinsilberoxyd enthält, sondern ein Oxyd von dem Radical C^6H^6, entstanden durch Abscheidung entweder von Wasserstoff, in wel-

chem Fall aber der Niederschlag Silber eingemengt enthalten müsste, oder von nitrösem Gas, welches entwickelt würde, und das Salz bestände dann aus $\dot{A}g + C^6 H^6 O^2$, acroligsaurem Silberoxyd, oder auch von 1 Aequivalent Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff, so dass die Verbindung aus $\dot{A}g +$ $C^6 H^6 O$, unteracroligsaurem Silberoxyd, bestehen würde.

Wird eine Lösung von Acrolein in Wasser einem beschränkten Zutritt von Sauerstoff ausgesetzt, so scheidet sich daraus ein weisser indifferenter Körper ab, der sowohl in Wasser als auch in allen anderen Flüssigkeiten unlöslich ist, und die Flüssigkeit enthält dann Acrolsäure.

Dieser weisse Körper wurde aus $C^{10} H^{14}$ [illegible] zusammengesetzt gefunden, wiewohl die Analysen einen ziemlich grossen Ueberschuss an Wasserstoff geben; seine Bildung erklärt sich also durch die Aufnahme von 3 Atomen Sauerstoff, wodurch 6 Atome Acrolein in 1 Atom Acrolsäure und [illegible] Atome von diesem Körper verwandelt werden.

Ueberblickt man nun diese Metamorphosen des Glycerins bis zu der Bildung der Acrolsäure, so zeigt es sich, dass das Glycerin, welches in dem Zustande, worin es in der Glycerinschwefelsäure den Paarling ausmacht, aus $C^6 H^{14} O^5$ besteht, durch die Behandlung mit wasserfreier Phosphorsäure in erhöhter Temperatur $3 \dot{H}$ verliert, worauf das Acrolein $= C^6 H^8 O^2$ davon übrig bleibt, welches, da es nicht von stärkeren Säuren gebunden wird, auch nicht die Basis der fetten Oele oder Lipyloxyd sein kann. Die Vergleichung des Acroleins mit Aldehyd wird vollkommen durch die Metamorphosen durch den Einfluss von Sauerstoff

gerechtfertigt. Der Aldehyd = $C^4H^8O^2$ verhält sich zum Acrolein, = $C^6H^8O^2$, wie die Essigsäure, welche durch Oxydation des Aldehyds gebildet wird, zur Acrolsäure, nämlich = $C^4H^6O^3 : C^6H^6O^3$, und es will scheinen, als hätten beide entsprechende dazwischen liegende Oxydationsgrade. Aber die Bildung des Acroleins aus Glycerin weicht in der Analogie von der des Aldehyds aus Alkohol darin ab, dass aus dem Glycerin Wasserstoff und Sauerstoff zu gleichen Aequivalenten ausgeschieden werden, während dagegen der Alkohol 2 Aequivalente Wasserstoff gegen 1 Aequivalent Sauerstoff verliert. Auch haben wir im vorhergehenden, S. 405, gesehen, dass die Hervorbringung des Glycerins aus Lipyloxyd keine völlige Analogie mit der des Alkohols aus Aethyloxyd hat.

Inzwischen dehnt man diese Vergleichung weiter aus, so ergiebt es sich, dass wir eine Menge von Körpern haben, die sich zu bestimmten Säuren verhalten, wie der Aldehyd zu Essigsäure; z. B. ist Bittermandelöl = $C^{14}H^{12}O^2$ der Aldehyd von der Benzoësäure = $C^{14}H^{10}O^3$. Es würde jedoch sehr wenig nützen, alle diese Körper in eine gemeinschaftliche Klasse zusammenzufassen, für die der Aldehyd der Prototyp wäre; man würde dadurch viele unähnliche Körper zusammengeführt erhalten. Man müsste nicht bloss auf Aehnlichkeit in den Zusammensetzungs-Veränderungen achten, sondern auch auf die Uebereinstimmung in chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Aldehyd und Acrolein scheinen jedoch zu einer gemeinschaftlichen Klasse von Körpern zu gehören, weil sie nicht allein darin mit einander übereinstimmen, dass sie nicht durch Verlust von 1

Aequivalent Wasserstoff und Aufnahme von 1 Atom Sauerstoff analoge Säuren bilden, sondern auch darin, dass sie höchst flüchtige Körper sind, welche einen durchdringenden und schmerzenden Geruch besitzen.

Oleum betulae.

Das sogenannte Birkenöl, Oleum betulae, welches in Russland durch eine Art trockner Destillation der Birkenrinde im Grossen bereitet wird, ist von Sobrero d. J. *) untersucht worden. Es hat die Consistenz von dünnem Theer und gibt bei der Rectification ein braunes stinkendes Oel, mit Zurücklassung einer schwarzen harzartigen Masse.

Wird dieses Oel rectificirt, so steigt der Siedepunkt unaufhörlich; das was zuerst übergeht ist gelb und riecht wie ein Gemenge von Terpenthin und Birkenrindenrauch. Darauf folgen gefärbtere Oele, welche einen brenzlichen Geruch und grössere Consistenz besitzen, wobei wiederum ein harzähnlicher Körper zurückbleibt. Sobrero sammelte das Oel auf, was überdestillirte, während die Temperatur in der Retorte bei + 100° erhalten wurde, und theilte es in 4 verschiedene Portionen, die er dann analysirte. Die erste Portion enthielt 1,05 Proc. Sauerstoff und 87,[illegible] Proc. Kohlenstoff, und die letzte 7,49 Proc. Sauerstoff und 82,32 Proc. Kohlenstoff. Es war also klar, dass dabei ein Gemenge von einem sauerstoffhaltigen und einem sauerstofffreien Oel überging.

Um das letztere zu gewinnen, wurde das Oel, welches unmittelbar durch Destillation des Birkenöls erhalten worden war, mit einer Lauge von Kali behandelt, um daraus freie Säure und Harz

*) Journ. de Ch. et de Pharm. II, 207.

auszuziehen, und dann bei + 100° rectificirt. Das übergegangene Oel war gelblich, wurde aber durch wiederholte Behandlung mit Kalkwasser, welches einen flockigen Körper daraus abschied, fast farblos. Von diesem wurde bei + 100° in einem Strom von Kohlensäuregas nur eine gewisse Portion abdestillirt, von dieser wiederum eine gewisse Portion, und so weiter, bis er das sauerstofffreie Oel allein erhalten hatte, welches dann über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und in Kohlensäuregas rectificirt wurde.

Es ist farblos, riecht etwas nach Terpenthinöl, aber schwächer, angenehmer und dem Birkenrindenrauch analog. Hat 0,847 specif. Gewicht bei + 20°. Sein fixer Siedepunkt ist + 156°. Das Gewicht seines Gases wurde durch Versuche = 5,28 gefunden. Beim Abkühlen bis zu — 17° wird es trübe und setzt weisse, feste Flocken in geringer Menge ab. Beim Zutritt der Luft wird es gelb, saugt viel Sauerstoff ein, bildet damit weit weniger Kohlensäure als jenem entspricht, und verharzt sich allmälig. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Aether. Absorbirt Salzsäuregas und schwärzt sich dadurch, bildet aber keine campherähnliche Verbindung. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,00):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	88,05	10	88,23
Wasserstoff	11,95	16	11,76.

Wenn sich 10 Volumen Kohlenstoffgas und 16 Vol. Wasserstoffgas zu 1 Vol. condensiren, so wiegt das Gas nur 4,7028. In Folge einer Verrechnung hat Sobrero geglaubt, dass es

5,3482 sein müsse. Mangel an Uebereinstimmung zwischen dem Wägungsversuche und der Berechnung nach dem Resultat der Analyse weist aus, dass dieses Oel wohl aus zwei polymerischen gemengt sein dürfte.

Durch Salpetersäure wird es verharzt, ohne die Bildung von Betulin zu veranlassen.

Bernsteinöl

Elsner *) hat das Brandöl von Bernstein untersucht. Er wandte Oleum succini rectificatum an, welches bei + 16° ein specif. Gewicht von 0,8975 hatte, und welches nicht Kalium oxydirte. Es bestand aus 84,00 Kohlenstoff, 8,60 Wasserstoff und 7,40 Sauerstoff.

Bei der Rectification kam es bei + 130° ins Sieden und kochte bei + 140° stark, worauf der Siedepunkt allmälig bis auf + 260° stieg, wo dann die Destillation unterbrochen wurde und die Retorte Colophonium succini enthielt.

Das Destillat wurde in einem hohen schmalen Glase mit der 20fachen Volumenmenge concentrirter Schwefelsäure vermischt und stark damit umgeschüttelt. Die Masse wurde braun, aber sie erhitzte sich nicht, und entwickelte weder Kohlensäure noch schweflige Säure. Beim ruhigen Stehen sammelte sich oben auf eine Schicht von einem farblosen Oel, welches von der braunen Säure, mit welcher keine weiteren Versuche ausgeführt worden sind, abgeschieden wurde.

Das Oel wurde mit Wasser geschüttelt, in welchem sich eine geringe Quantität eines flockigen, paraffinartigen Fetts abschied, während das Oel klar oben auf schwamm.

---

*) Journ. f. pr. Ch. XXVI, 79.

Dann wurde es mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Der Siedepunkt stieg allmälig bis zu + 280°, und dann wurde die Destillation unterbrochen. In der Retorte blieb eine braune, harzähnliche Masse zurück.

Das Oel ist farblos, riecht nach reifem Obst, hat 0,645 specif. Gewicht bei + 19°, löst Jod mit brauner Farbe auf, verändert sich nicht durch Kalium, löst sich in Alkohol von 0,81 specif. Gewicht und in Aether, wird durch Salpetersäure verharzt und bringt damit den sogenannten Moschus artificialis in seiner Vollkommenheit und mit ungewöhnlich starkem und anhaltenden Moschusgeruch hervor.

Es wurde zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	84,69	32	84,619
Wasserstoff	11,97	54	11,860
Sauerstoff	3,34	1	3,521.

Ungeachtet der schönen Uebereinstimmung zwischen Versuch und Rechnung dürfte doch das Resultat der letzteren nicht zuverlässig sein. Die Veränderlichkeit im Siedepunkte des Oels weist ein Gemenge aus, vermuthlich von einem sauerstoffhaltigen und einem sauerstofffreien Oel. Elsner schlägt dafür den Namen *Succineupion* vor, der aber nur für den sauerstofffreien Theil davon anwendbar ist, weil ein Eupion sauerstofffrei sein muss, wenn es mit dem Analogie haben soll, was wir bis jetzt so nennen.

Moschus artificialis ist nach seinen Versuchen Salpetersäure gepaart mit einem harzartigen Körper, von dem die gepaarte Säure äussere Eigen-

schaften eines Harzes besitzt. Sie vereinigt sich mit Salzbasen und die Salze werden mit Entwicklung von Stickoxydgas zerstört.

Durch Kalihydrat im Ueberschuss wird sie mit Entwicklung von Ammoniak zerstört. Eine Lösung davon in Alkohol gibt, wenn man sie in eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd tropft, einen hellbraunen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Alkohol zusammengesetzt gefunden wurde aus ($C = 75{,}12$):

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	32,41	15	32,34
Wasserstoff	2,90	16	2,81
Stickstoff	4,43	2	5,09
Sauerstoff	20,62	7	20,13
Bleioxyd	39,64	1	39,63

$= C^{15} H^{16} O^{2} + \dot{Pb} \ddot{N}$. Die Verbindung war jedoch nicht aus besonders gereinigtem Oel bereitet worden, sondern aus gelbem Oleum succini rectificatum, dessen Harzgehalt in der Zusammensetzung des reinen Products eine wesentliche Veränderung gemacht haben kann.

Kakodyl.

Bunsen hat seine Untersuchungen über das Kakodyl fortgesetzt; mit seiner Erlaubniss werde ich hier aus seiner freundschaftlichen Correspondenz einen Auszug davon mit seinen eignen Worten mittheilen:

„Leitet man einen Strom von trocknem Wasserstoffsulfid über Kakodylsäure ($= C^{4} H^{12} As^{2} + 3O$), so zersetzen sie sich einander mit solcher Heftigkeit, dass man, wenn nicht die Glaskugel, worin sich die Säure befindet, abgekühlt wird, Gefahr läuft, durch die Erhitzung alles zu verlieren. Wasser und Schwefel werden entwickelt,

während $\ddot{Kd}$ zurückbleibt Jodwasserstoffsäure bringt KdJ, Jod und Wasser hervor. Chlorwasserstoffsäure bringt damit ein wasserhaltiges Kakodylsuperchlorid hervor $= Kd\,Cl^3 + 3\dot{H}$.

Folgendes ist die Reihe der Sauerstoff-Verbindungen des Kakodyls, $C^4H^{12}As^2 = Kd$: $Kd + O$, Kakodyloxyd, $Kd + 2O$, welches eigentlich nur kakodylsaures Kakodyloxyd ist $= \dot{Kd} + \ddot{Kd}$, und $\ddot{Kd}$, Kakodylsäure.

$\dot{Kd} + \ddot{Kd}$ hat noch nicht so rein dargestellt werden können, dass es analysirt zu werden verdiente, aber seine Existenz ist doch ausser allen Zweifel gesetzt. Es ist das zähe, in Wasser lösliche Liquidum, welches sich während der Oxydation des Kakodyloxyds auf Kosten der Luft bildet, und welches sich beim Erhitzen in Kakodyloxyd und in Kakodylsäure theilt.

Das Kakodyl hat dieselben Verbindungsgrade mit Schwefel: Kd', Kd'' und Kd'''. Der Zwischengrad hat den grössten Bestand, und besteht offenbar, wie weiter unten gezeigt werden soll, aus $Kd' + Kd'''$; dagegen kann Kd''', wie es scheinen will, nicht für sich dargestellt werden. Es ist ein Sulfid, welches bestimmte und stabile Schwefelsalze bildet, und Kd' ist eine Schwefelbasis. Kd'' wird am besten erhalten, wenn man zu 1 Atom Kd' 1 Atom Schwefel setzt. Das erstere löst dann den letzteren mit starker Wärmeentwicklung auf, und erstarrt darauf zu einer krystallisirten Masse. Löst man diese jetzt in siedendem wasserfreien Alkohol auf und setzt der Lösung so viel Spiritus zu, dass sie bei $+ 40^0$ anfängt trübe

zu werden, so schiesst daraus das Kakodyl-Sulfo-kakodylat in schönen weissen Krystallen an, die eine constante Zusammensetzung haben. Die Analyse davon gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	17,62	4— 8	17,74
Wasserstoff	4,35	12—24	4,35
Arsenik	54,87	2— 4	54,56
Schwefel	23,16	2— 4	23,35.

Von Quecksilber wird es bei gewöhnlicher Lufttemperatur zu $\acute{K}d$ reducirt, und bei 200° nimmt das Quecksilber auch das letzte Schwefelatom weg, so dass das Kakodyl wieder hergestellt wird.

Es glückte, mit fast allen Schwefelbasen Sulfokakodylate hervorzubringen. Diese Verbindungen haben viele Beständigkeit und vertragen sehr gut eine Temperatur von + 100° ohne zersetzt zu werden. Man erhält diese Verbindungen mit Schwefelmetallen sehr leicht dadurch, dass man in eine Auflösung von $\acute{K} + \acute{\acute{\acute{K}}}d$ in Alkohol eine Lösung des essigsauren oder salzsauren Metallsalzes in Alkohol tropft. $\acute{K}d$ wechselt Schwefel mit dem Metalloxyd aus, $\acute{R}\acute{\acute{\acute{K}}}d$ fällt nieder und $\dot{K}\bar{A}$ bleibt in der Lösung zurück. Setzt man aber zuviel von dem Metalloxyd hinzu, so wechselt dieser Ueberschuss von dem Metalloxyd Schwefel mit dem Kakodylsulfid aus, und der Niederschlag mengt sich mit Schwefelmetall. Man muss daher darauf achten, dass bei der Ausfällung dieser Schwefelsalze nicht die ganze Quantität von $\acute{K}d + \acute{\acute{\acute{K}}}d$ in der Lösung zersetzt werde. *Silber-Sulfokakodylat* erhält man aus $\dot{A}g\ddot{K}d$ durch blosses Zu-

leiten von Wasserstoffsulfid. Es bildet eine weisse Masse, wie Papier maché, und trocknet zu papierähnlich zusammenhängenden Lagen ein, die sich nicht in der Luft verändern.

Das *Kupfersalz* ist ein feines, in der Luft veränderliches, eigelbes Pulver, welches in allen Flüssigkeiten, die nicht zersetzend darauf einwirken, unlöslich ist. Bei der trocknen Destillation lässt es $\acute{C}u$ zurück, während Schwefel und $\acute{\acute{K}}d$ überdestilliren. Er ist analysirt worden und besteht aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	10,4	4	10,4
Wasserstoff	2,5	12	2,5
Arsenik	31,5	2	31,9
Schwefel	28,5	4	28,2
Kupfer	27,1	2	27,0

$= \acute{C}u + \acute{\acute{K}}d$.

Das *Goldsalz* bildet ein schweres, feines, gelbweisses, geruch- und geschmackloses Pulver, ist unveränderlich in der Luft und lässt bei der trocknen Destillation Gold zurück. Die Analyse desselben gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	6,60	4	6,56
Wasserstoff	1,76	12	1,62
Arsenik	20,74	2	20,74
Schwefel	17,17	4	17,46
Gold	53,73	2	53,95

$= \acute{A}u\,\acute{\acute{K}}d$. Diese beiden werden aus Salzen gebildet, durch deren gerade Zersetzung eine höhere Schwefelbase hätte entstehen müssen; aber an deren Stelle bleibt Kakodylsäure in der Lösung zurück.

Das *Wismuthsalz* fällt anfangs in langen, haarfeinen Nadeln nieder, die sich gleich darauf in perlmutterglänzende, gelbe schwere Krystallschuppen $= \overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Bi}} + \overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Kd}}{}^3$ verwandeln, welche 29,46 Proc. Wismuth, 26,74 Schwefel und 43,8 Kakodyl enthalten.

Das *Bleisalz* ist vor den Uebrigen schön krystallisirt in weissen perlmutterglänzenden Schuppen $= \overset{\prime}{\mathrm{Pb}}\,\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{Kd}}$. Es enthält 37,88 Blei, 23,55 Schwefel und 38,57 Kakodyl.

Auch gibt *Antimon* ein ähnliches Salz, welches aber nicht analysirt worden ist.

Hierdurch scheint also die Idee von zusammengesetzten Radicalen auf das bestimmteste bewiesen zu sein. Das Kakodyl ist ein zusammengesetztes Metalloid, welches sich mit anderen Metalloiden (Sauerstoff, Schwefel, Salzbildern) in multiplen Proportionen vereinigt, und die Natur dieser Verbindungen wird durch das damit verbundene einfache Metalloid bedingt; es wird eine Basis, eine Säure, ein Sulfid, und mit Salzbildern ein salzartiger Körper; und hier nimmt, gleichwie zwischen den einfachen Metalloiden, das Vereinigungsstreben mit der vermehrten Anzahl der Multipla ab.

Die Verbindung, welche entsteht, wenn man trocknes Salzsäuregas über wasserfreie Kakodylsäure leitet, zeigt verschiedene Merkwürdigkeiten. Das Gas wird mit äusserst heftiger Wärmeentwicklung absorbirt, es wird kein Wasser frei, und die mit Salzsäuregas gesättigte Säure ist in ein farbloses, klares, öläbnliches Liquidum verwandelt, welches beim Erkalten zu einer krystal-

linischen Masse erstarrt $= \text{Kd}\,\text{Cl}^5 + 3\dot{\text{H}}$ *). In der Luft wird dieser Körper feucht und raucht dabei. In Wasser aufgelöst giebt er Reactionen von $\ddot{\text{Kd}}$ und $\text{H}\,\text{Cl}$. Er lässt sich wieder verdunsten bis zur Trockne, und er wird eben so gut durch Auflösen der Kakodylsäure in Salzsäure und Verdunsten der Lösung bis zum Schmelzen des Rückstandes erhalten. Wird er über $+ 180^0$ erhitzt, so zersetzt er sich. Geschieht dies in einer Retorte mit tubulirter Vorlage, so bleibt in der Retorte eine feste weisse Masse zurück, die arsenige Säure ist. Das überdestillirte Liquidum ist entweder ein Gemenge von Kakodylchlorür mit $\text{Kd}\,\text{Cl} + \text{Kd}\,\text{Cl}^5$, oder es ist eine Verbindung von dem Chlorür in einem grösseren aber bestimmten Verhältnisse mit dem Superchlorid, characterisirt durch einen Nase und Augen im hohen Grade inflammirenden Geruch, der vielmehr ein peinlicher Schmerz als ein Geruch genannt werden kann, und auf dem nach einiger Zeit ein bohrender Schmerz im kleinen Gehirn folgt. Das dabei weggehende Gas stimmt in Rücksicht auf seine physikalischen und chemischen Eigenschaften, so wie auch was seine Zusammensetzung anbetrifft, vollkommen mit Methylchlorür überein. Seine Bildung hängt mit der der arsenigen Säure zusammen. Eine Quantität Kakodylsäure wird so zersetzt, dass sich Arsenik mit deren Sauerstoff zu arseniger Säure

---

*) Möglich wäre es, dass sie, gleichwie die Verbindung der Borsäure mit Fluorwasserstoffsäure, $= \ddot{\text{Kd}} + 3\text{H}\,\text{Cl}$ wäre, besonders da sie nach der Auflösung in Wasser durch Verdunsten unverändert wieder erhalten wird.

vereinigt, während aus dem übrig bleibenden C^6H^{12} 2 Atome Methyl $= 2C^2H^6$ entstehen, die mit 4 Atomen Chlor zusammentreten zu $2C^2H^6Cl$, und die Quantität, welche von $\ddot{A}s$ und von C^2H^6Cl erhalten werden, wird durch das Chlor bedingt, welches zur Bildung der oben angeführten Chlorverbindung mit erstickendem Geruch erforderlich ist.

Vermischt man eine Lösung von Kupferchlorid in Alkohol mit einer Lösung von Kakodylsäure in Alkohol, so schlägt sich ein gelbgrünes Pulver nieder, welches in der Luft unveränderlich ist, und sich in Salzsäure auflöst. Die Analyse desselben stimmte vollkommen mit der Formel $2\dot{C}u\ddot{K}d + 7CuCl$ überein.

Auf ähnliche Weise erhält man aus Quecksilberchlorid und Kakodylsäure ein Salz in seideglänzenden Schuppen, welches beim Umkrystallisiren in Nadeln anschiesst. Es ist schwerlöslich in Alkohol, leicht löslich in Wasser und schmilzt, wenn man es erhitzt. Es besteht aus 1 Atom Kakodylsäure, 2 Atomen Quecksilber und 6 Atomen oder 3 Aequivalenten Chlor. Es ist entweder $Hg^2Cl^3 + \ddot{K}d$, oder, da kein Hg^2Cl^3 bekannt ist, $= (HgCl + \ddot{K}d) + (2HgCl + \ddot{K}d)$.*

Analysen von Pflanzen und Theilen derselben.

Reinsch*) hat die Wurzel von Ononis spinosa analysirt; Buchner d. J.**) die Wurzel von Angelica Archangelica; Wigand***) die

---

*) Buchn. Rep. Z. R. XXVI, 12.

**) Das. S. 145.

***) Pharmac. Centralbl. 1842, S. 309.

Wurzel von Veratrum album, **Riegel***) die Rinde, Blätter und Blumen von Prunus padus; **Reinsch****) den Samen von Nigella damascena, und **Filhol*****) die Kapseln von Papaver rhoeas.

*) Pharm. Centralbl. 1842, S. 312.

**) Das. 313.

***) Journ. de Ch. et de Pharm. II, 510.

Thierchemie.

Nachdem nun die Pflanzenchemie seit ei
Reihe von Jahren der allgemeinste Gegenstand v
chemischen Untersuchungen gewesen war, hat m
allmälig angefangen, die Aufmerksamkeit im
mehr auf die Thierchemie zu richten.

Der erste Schritt dazu geschah durch Muld
höchst wichtige und für die Physiologie fol
reiche Entdeckung, dass die eiweissartigen B
standtheile sowohl der Thiere als auch der Pfl
zen als Grundlage eine organische Verbind
das Protein, enthalten, die in beiden Klassen v
lebenden Körpern vollkommen identisch ist, u
welche durch ungleiche Verbindungen mit Schw
fel, Phosphor, phosphorsaurem Kalk, u. s. w. d
Varietäten hervorbringt, welche wir Fibrin, A
bumin und Casein nennen, und die sich au
dem mit neuen Quantitäten Sauerstoff vereinig
lässt, ohne dass das Verhältniss zwischen d
übrigen Bestandtheilen darin gestört wird. Di
thierchemischen Untersuchungen, welche seitd
angestellt worden sind, und welche noch fern
hin gemacht werden, werden allmälig einen Vor
bilden, der von den Physiologen zur Aufklär
ihrer schönen Wissenschaft angewandt werden wi
die gerade deswegen so schwierig auszubilden u
auf feste Grundsätze zu bringen ist, weil sie E

fahrung und sichere specielle Kenntnisse von so vielfach verschiedener Art, in Anatomie, Physiologie, Pathologie und Chemie erfordert, welche wohl schwerlich eine Person allein besitzen kann. Der Anatom und Physiolog hat selten Zeit gehabt, sich specielle chemische Kenntnisse zu verschaffen; die Erwerbung der letzteren hat wiederum nicht gestattet, gründliche anatomische und rein physiologische Kenntnisse zu sammeln, und dadurch muss sich die Entwickelung dieser Wissenschaft verzögern. Für den Chemiker möchte es vielleicht ein leichtes scheinen, mit dem chemischen Theil der Thierphysiologie ins Klare zu kommen, aber so ist dem nicht. Ein chemischer Physiolog, der keine gründliche anatomische Kenntnisse besitzt, und welcher sich nur auf das stützt, was er für den Augenblick physikalisch oder chemisch wahrscheinlich findet *), würde stets fehlerhafte Erklärungen aufzustellen Gefahr laufen, aus Mangel an dazu erforderlichen richtigen anatomisch-physiologischen Kenntnissen, und ausserdem geben die eigentlichen Physiologen gegründete Veranlassung zu der Besorgniss, dass er sich vielleicht auch nicht besser von der Richtigkeit in

*) So haben wir in chemisch-physiologischen Arbeiten gesehen, dass das Herz sowohl eine Druckpumpe als auch eine Saugpumpe sei; dass der Harn von dem venösen Blute abgeschieden werde; dass das arterielle Blut, ehe es in die Lungen zurückkehrt, die Nieren, und das venöse die Leber passire, u. s. w. Dies beweist hinreichend, dass ein Schriftsteller nicht gehörig die Grundlage der Wissenschaft studirt hatte, worin er auftrat.

dem chemischen Theil der Erklärung versichert habe, wie in dem chemisch-physiologischen.

Wenn Aussichten auf neues Licht anfangen aufzutauchen, so möchte das Streben nach baldiger höherer Einsicht gerne gründlichen und mühsamen Prüfungen mit ihrer Anwendung zuvorkommen. Man wartet nicht ab, bis die Frucht an dem Baum der Wissenschaft hinreichend reif geworden ist, um freiwillig abzufallen, sondern pflückt sie früher und wetteifert nach der falschen Ehre, den ersten Korb mit unreifer Frucht feil geboten zu haben. Dies ist das Bild von der chemischen Geschichte der heutigen Thierphysiologie.

Die Thierchemie ist inzwischen während des verflossenen Jahres mit vielen vortrefflichen Arbeiten bereichert worden.

Von F. Simon's *Handbuch der angewandten medicinischen Chemie*, deren ersten Theil ich im Jahresberichte 1842, S. 519, anzeigte, ist nun der zweite Theil in 2 Heften erschienen. Er enthält, gleichwie der erste Theil, eine grosse Menge von Resultaten aus des Verfassers eignen Arbeiten, welche vorher nicht in wissenschaftlichen Zeitschriften mitgetheilt worden waren. Aber es würde gar zu weitläufig werden, wenn ich über die neuen Zusätze, welche die Wissenschaft dadurch bekommen hat, hier Bericht erstatten wollte, und ich glaube mit so viel mehr Grund auf diese Arbeit verweisen zu können, da sie sowohl für den Chemiker als auch für den Arzt von der Wichtigkeit ist, dass keiner, der den Fortschritten der Zeit folgen will, das Buch entbehren kann. Es enthält eine vollständige Sammlung der thie

chemischen Erfahrungen bis zu der Zeit, wo es herausgegeben wurde.

Marchand hat die Herausgabe eines *Lehrbuchs der physiologischen Chemie* *) begonnen, welches sehr werthvoll zu werden verspricht. Es sind bereits 2 Hefte davon erschienen.

R. Wagner hat in Verbindung mit mehreren anderen Physiologen und Chemikern die Herausgabe eines *Handwörterbuchs der Physiologie mit Rücksicht auf physiologische Pathologie* **) angefangen, welches auch die chemischen Theile der Physiologie abhandelt, und worin mehrere neue Untersuchungen vorkommen.

Aber unter allen Werken dieser Art hat doch eine Arbeit von Liebig: *Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie* ***), die grösste Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Sie ist fast gleichzeitig in mehreren Sprachen herausgegeben und überall mit einem fast enthusiastischen Beifall aufgenommen worden. Die grossen und wohlverdienten Lobeserhebungen, welche sich dieser Naturforscher durch seine analytischen Untersuchungen in der organischen Chemie erworben hat, mussten auf diese Arbeit eine grössere Aufmerksamkeit lenken als auf die meisten anderen. Er hat seinen Gegenstand mit einer Lebendigkeit im Styl vorgetragen, die ausdrückt, dass er vollkommen von der Richtigkeit der Ansichten, die er ausspricht, überzeugt ist, was wohl kaum verfehlen kann, auf die meisten

*) Berlin 1842. Verlegt von Simion.

**) Braunschweig 1842. Verlag von Fr. Vieweg u. Sohn.

***) Bei demselben 1842.

Leser überzugehen, wenigstens auf die, welche nicht physiologische Studien vorher zu ihrer Hauptbeschäftigung gemacht haben *).

Die Arbeit zerfällt in drei Hauptabtheilungen, deren erste die Entstehung der thierischen Wärme und die Ernährung des thierischen Körpers **) abhandelt. Ich kann nur mit wenigen kurzen Zügen seine Ansichten darstellen, und vielleicht ist auch

---

*) Mein hoch verehrter Freund Liebig hat mir die ausgezeichnete Freundschaft erwiesen, diese Arbeit mir zu widmen. Möge es mir erlaubt sein, hier öffentlich dafür meinen aufrichtigen und herzlichen Dank zu bezeugen. Die Thierphysiologie ist seit meinen Universitäts-Jahren für mich ein Lieblingsstudium gewesen; meine ersten chemischen Arbeiten waren ihr fast ausschliesslich gewidmet, und späterhin haben sich häufig dahin gehörige Untersuchungen meinen übrigen Arbeiten eingeflochten. Aber meine Ansichten weichen in einer grossen Anzahl von Fällen von den hier ausgesprochenen ab. Ich halte es unter andern für einen unbestreitbaren Grundsatz, dass man in einer Wissenschaft das Zuverlässige genau von Probabilitäten scheiden müsse, und betrachte es also als unvereinbar mit richtigen Grundsätzen für wissenschaftliche Darstellung, wenn ein Schriftsteller sich bemüht, bei dem Leser die Ueberzeugung zu bilden, dass die Wahrscheinlichkeiten zuverlässige Wahrheiten seien. Einige davon können allerdings durch hellere Beleuchtung allmälig dazu erhoben werden; aber die meisten fallen bei dem Scheine derselben. Ungleiche Ansichten zwischen zwei Freunden müssen niemals als Beweis einer verminderten Achtung und Ergebenheit oder Erkaltung der Freundschaft betrachtet werden. Es ist ein Unglück, wenn dies geschieht; aber die Interessen der Wissenschaft müssen niemals aus persönlichen Rücksichten bei Seite gesetzt werden.

**) Diese Abtheilung ist besonders publicirt worden in d. Annal. d. Ch. und Pharm. XLI, 189 u. 241.

dies überflüssig, da gewiss kein Freund der Wissenschaft versäumt, sie aus der Arbeit selbst zu erfahren.

Der Grundsatz, von dem er hier ausgeht, ist folgender: *Die Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen der Nahrungsstoffe und dem durch den Blutumlauf im Körper verbreiteten Sauerstoff ist die Ursache der thierischen Wärme.*

Die Wärme des thierischen Körpers ist nach ihm überall und unter allen Umständen eine Folge der Vereinigung von brennbaren Körpern mit Sauerstoff.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff in den Nahrungsstoffen müssen, wenn sie sich im thierischen Körper mit Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser vereinigen, eben so viel Wärme entwickeln, als wenn sie direct in der Luft oder in Sauerstoffgas verbrannt werden.

Das Thier gleicht in dieser Hinsicht einem Ofen, in welchem die Hitze durch Brennholz unterhalten wird. Die Nahrungsstoffe oder wenigstens eine gewisse Klasse davon sind, gleichwie das während der Lebensprocesse Verbrauchte und untauglich Gewordene, Brennmaterialien, durch deren Verwandlung in Kohlensäure und Wasser die Temperatur des Körpers unterhalten wird. Was von dem Kohlenstoff unverbrannt bleibt, geht grösstentheils zur Bildung der Bestandtheile von der Galle über, und ein anderer Theil geht mit dem Stickstoff von dem verbrauchten stickstoffhaltigen Körpern durch den Harn als Harnstoff aus dem Körper weg. Die Temperatur des Körpers ist unveränderlich gleich, und hält sich das Thier in einer Atmosphäre von verschiedener Temperatur

auf, so dass ungleiche Wärmemengen von dem Körper abgeleitet werden, so erhält sich doch die Temperatur auf die Weise, dass das Thier in der Kälte stärkeren Hunger hat und mehr geniesst, und dass die Menge von dem durch das Athmen eindringenden Sauerstoff zunimmt, während die Temperatur in der Luft niedriger wird. Warme Bekleidung ersetzt in dieser Beziehung die Nahrungsstoffe.

Der Hungernde friert, weil im Innern hinreichendes Brennmaterial fehlt, und er magert ab, weil die zur Erhaltung der Temperatur erforderliche Verbrennung die Bestandtheile des Körpers vermindert, so dass das Athmen, wie nothwendig es auch für die Fortdauer des Lebens ist, doch am Ende das Leben eines Hungernden oder eines langwierigen chronischen Kranken aufheben kann, dadurch, dass es für das Leben nothwendige Bestandtheile des Körpers in grösserem Verhältniss verzehrt, als sie ersetzt werden.

Die Verbrennung, wodurch die thierische Wärme hervorgeht, geschieht nicht in den Lungen, und die Wärmeentwickelung hat nicht in diesen ihren Sitz, sondern sie geschieht während des Blutumlaufs; durch sie werden Kohlensäure und Wasser gebildet, welche von dem Blute in die Lungen abdunsten, während Sauerstoff von dem Blute oder richtiger von den Blutkörperchen absorbirt wird, um bei fortgesetzter Wanderung die Bildung von Kohlensäure und Wasser auf Kosten der Stoffe, womit er in Berührung kommt, von Neuem zu veranlassen.

Die Nahrungsstoffe sind von zweierlei Art: stickstoffhaltige und stickstofffreie. Die ersteren

dienen zur Reproduction des während der Lebensprocesse Veränderten und darauf Verbrannten, um nachher auch ihrerseits Brennmaterial zu werden; die letzteren dienen nur als Brennmaterial. Lebt ein Thier von Bestandtheilen, die nicht diese letzteren enthalten, so werden aus den ersteren solche hervorgebracht, welche als Brennmaterial dienen, nämlich Fett. Auch von der Galle glaubt Liebig, dass sie bestimmt sei, um zum Blute zurückzugehen und da den Verbrennungsprocess zu erleiden. Liebig hat eine chemische Berechnung angestellt, wie das Fett aus Nahrungsstoffen gebildet wird (worauf ich wieder zurückkomme), und glaubt den hauptsächlichen Endzweck desselben darin zu erkennen, dass es als eine Niederlage von Brennmaterial zu betrachten sei.

Je höher der Standpunkt eines Verfassers ist, desto genauer verdienen seine Ansichten begründet und geprüft zu werden.

Ist es denn wirklich so entschieden, dass die Hauptquelle der thierischen Wärme in den im lebenden Körper vor sich gehenden chemischen Processen liegt, um sie als ein Axiom betrachten zu können? Dass durch sie Temperatur-Abwechselungen stattfinden müssen, ist allerdings unzweifelhaft, aber daraus folgt keinesweges, dass sie die Hauptquelle der unveränderlichen inneren Temperatur des Körpers sind. Der, welcher den Forschungen der Physiologen über die Phänomene der thierischen Wärme aufmerksam gefolgt ist, kann dieses Axiom keinesweges annehmen. Brodie's, Chossat's und mehrerer Anderer Untersuchungen haben Resultate herausgestellt, die damit unvereinbar sind, und die zei-

gen, dass die Wärmeentwickelung im thierischen Körper eine Function zu sein scheint, der das achte Nervenpaar vorsteht, und die mit dessen Durchschneidung aufhört, wiewohl das Athmen fortdauert und Brennmaterial nicht mangelt. Wie oft erfahren wir nicht im gewöhnlichen Leben, dass bei einem im Uebrigen gesunden Menschen in Folge einer heftigen Einwirkung, z. B. einer heftigen Gemüthsbewegung, die Füsse weit unter die Normaltemperatur des Körpers erkalten, so dass sie sich von einer mittelwarmen Hand äusserst kalt anfühlen lassen, während dieselbe Hand die Stirn der afficirten Person sehr beiss, d. h. viel über die Normaltemperatur erwärmt, erkennt. — Muss es nicht einem jeden Denkenden, der dies findet, klar in die Augen fallen, dass „die Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen der Nahrungsstoffe und dem durch den Blutumlauf im Körper verbreiteten Sauerstoff" nicht die Ursache sein kann, weshalb sich die Wärmeentwickelung an einem Orte vermehrt und an dem anderen vermindert, sondern dass dies eine andere Ursache haben müsse, und dass die Ursache, welche an einem Orte eine grössere Wärmeentwickelung, als die natürliche, hervorbringt, vielleicht die wahre Quelle der Wärme des thierischen Körpers sein könne, welche nur in ihrer normalen Verrichtung gestört wurde, und welche in dem Nervensystem oder in einem bestimmten Theil davon liege.

Dass Verbrennung und chemische Vereinigung im Allgemeinen nicht die einzigen Quellen der Wärme sind, ist eine bekannte Sache. Reibung und elektrische Ströme bringen sie auch hervor. Aber wir dürfen es nicht einmal als gegeben an-

nehmen, dass die Wärmeentwickelung im thierischen Körper von einem uns bekannten Umstande abhänge. — Wir glauben freilich eine Menge von den Ursachen zu kennen, durch welche elektrische Ströme entstehen, aber haben wir wohl die geringste Ahnung von der Ursache des gewaltsamen elektrischen Stromes, welcher in einer Abtheilung des Nervensystems gewisser Fische entsteht, der von dem Willen des Fisches abzuhängen scheint und den er zu seiner Vertheidigung oder zum Tödten seines Raubes anwendet? Können wir nicht in Betreff der Art, wie das achte Nervenpaar die Temperatur im thierischen Körper unterhält, in demselben Verhältnisse stehen?

Aber wenn nun die thierische Wärme eine Function des Nervensystems ist, wozu die chemischen Processe im Körper allerdings beitragen können, ohne aber von ihnen unmittelbar abhängig zu sein, was ist dann diese ganze Erklärung von der Entstehung der Wärme durch Verbrennung der Bestandtheile von Nahrungsstoffen? Eine geistreiche Erdichtung, die nicht als eine unwidersprechliche Wahrheit hätte aufgestellt werden müssen. Auch der strenge Naturforscher kann sich die Aufstellung von Hypothesen erlauben, aber er muss sie für das ausgeben, was sie sind.

Die zweite Abtheilung handelt *den chemischen Process der Umsetzung der näheren Bestandtheile des thierischen Körpers* ab. Sie enthält Berechnungen, wie der eine Bestandtheil aus dem anderen entstehen kann, durch Addition von Wasserstoff oder Sauerstoff oder von beiden, oder durch Abziehung von Kohlensäure, Ammoniak oder Wasser. Diese Berechnung ist offenbar ein zu früh-

zeitiger Versuch. Es ist noch unmöglich zu wissen, welche von den versuchten Formeln völlig richtig sind; ein Fehler von 1 Aequivalent Wasserstoff kann oft die ganze Berechnung zu nichte machen. Man muss sehr sichere Data haben, von denen man ausgeht, ehe man mit der Hoffnung, sich nicht gar zu sehr zu verrechnen, einen solchen Versuch vornehmen kann. Liebig scheint zu vermuthen, dass der sichere Ausgangspunkt weniger erforderlich ist, und er beginnt daher seine Berechnungen mit einem Metamorphosenproduct des Bilins, nämlich Demarçay's Choleinsäure (einem Gemenge von Bifellinsäure und Bilicholinsäure), welche er, gerade dem entgegen, was ich dargelegt habe, als den Hauptbestandtheil der Galle ausmachend annimmt, und welches nachher bei einer Menge von anderen Berechnungen eine bedeutende Rolle spielt. Er fügt hinzu, „dieser Ausdruck verliert an seiner Wahrheit nichts, wenn sich auch ergeben sollte, dass die Choleinsäure und Choloidinsäure, wie aus den Untersuchungen von Berzelius hervorzugehen scheint, Gemenge von mehreren verschiedenartigen Verbindungen sind, die relative Anzahl der Atome kann hierdurch in keiner Weise geändert werden."

Von diesen Berechnungen wird sich nach einigen Jahren gewiss keine mehr in der Wissenschaft erhalten.

Die dritte und letzte Abtheilung behandelt die *Bewegungserscheinungen im Thierorganismus.* Er kommt dann auf eine Theorie der Krankheit, sagt uns, was Fieber ist, und schliesst mit einer Theorie über das Athmen. In dieser verdient eine An-

sicht über die Function der Blutkörperchen dabei alle Aufmerksamkeit. Bekanntlich bestehen dieselben aus Globulin und Hämatin, und das letztere, welches Eisen enthält, ist roth. In welchem Zustande sich das Eisen darin befindet, wissen wir nicht. Setzt man aber zu einer Lösung der Blutkörperchen in reinem Wasser Schwefelkalium oder Schwefelammonium, so verändert sich deren rothbraune Farbe in die dunkelgrüne, welche Schwefeleisen besitzt, wenn es in Auflösungen zurückgehalten wird, wonach es wohl aussieht, als hätte das Hämatin Eisenoxyd enthalten, welches seinen Sauerstoff gegen Schwefel auswechselte, wodurch eine Verbindung des organischen Körpers im Hämatin mit Schwefeleisen entstände. Wenn nun das Hämatin die Verbindung eines organischen Körpers mit Eisenoxyd, ein gepaartes Eisenoxyd ist, so kann das Eisenoxyd in dieser Verbindung seine Eigenschaft behalten, zu Oxydul reducirt zu werden, und vielleicht auch mit Säuren in Verbindung treten, ohne dass es den Paarling verliert; es könnte dann während der Verwandlung des arteriellen Bluts in venöses zu Oxydul reducirt werden, in diesem Zustande Kohlensäure binden, und bei der Berührung mit der Luft in den Lungen wieder zu Oxyd werden und die Kohlensäure wieder abgeben.

Wenn dies, was bis jetzt nur eine blosse Hypothese ist, der aber keineswegs ihre Wahrscheinlichkeit mangelt, durch Versuche zu einer bewiesenen Wahrheit erhoben werden könnte, so würde es die schönste Perle der Arbeit ausmachen, und Liebig hätte dadurch ein unerwartet grosses Licht über die Lehre vom Athmen verbreitet.

Um die Priorität sich streitend stellt Dumas mit wenigen Abweichungen dieselben Lehren, wie Liebig auf. Ich führte im Jahresb. 1843, S. 221, seine Ansichten über die Entstehung der thierischen Wärme an, offenbar dieselben, welche jetzt Liebig aufstellt, und worin Dumas also scheinbar sein Vorgänger gewesen ist. Nachher hat er einen *Essai de statique chimique des êtres organisés* *) besonders herausgegeben. Die Hauptsätze darin sind folgende:

Die Pflanzen sind eine Art von reducirenden Apparaten, sie nähren sich von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die sie aus Kohlensäuregas Wasser und Ammoniak nehmen; die Thiere dagegen sind Oxydationsapparate, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Ammonium zu Kohlensäure, Wasser und Ammoniumoxyd verbrennen.

Die Pflanzen nähren sich nur von unorganischen Körpern, aus denen sie ihre organischen Bestandtheile hervorbringen. Diese letzteren gehen bei der Verdauung in die thierischen Körper über, worin sie durch die Lebensprocesse zerstört werden, um wieder unorganische Verbindungen hervorzubringen. Die thierische Wärme scheint ganz und gar vom Athmen herzurühren; aber der chemische Process, durch welchen sie entwickelt wird, geschieht nicht in den Lungen, sondern in den Capillargefässen überall im Körper. Die Nahrungsstoffe theilen sich in nährende und in Brennmaterial, und das Fett im Thierkörper kann „du combustible emmagasiné” genannt werden.

*) Paris 1842. Chez Fortin et Masson.

Aber wir wollen von dem Blendwerk der Hypothesen zu Thatsachen übergehen.

Blut. Analysen desselben.

Ich habe im Jahresber. 1842, S. 530, Andral's und Gavarret's Untersuchungen über das Blut von Menschen in verschiedenen Krankheiten angeführt. Sie haben nun in Verbindung mit Delafond*) das Blut von Hausthieren untersucht, nämlich vom Pferd, Ochsen, Schaf, Ziege, Schwein und Hund, in Rücksicht auf die relativen Mittelgehalte von Fibrin, Albumin, Blutkörperchen und Wasser, so wie auf die Grenzen, in welchen sie bei den verschiedenen Arten variiren, und zuletzt haben sie das Blut derselben in verschiedenen ihrer Krankheiten analysirt. Aber da diese wichtige Arbeit nicht direct der Thierchemie angehören kann, sondern eine Anwendung dieser auf Zoologie und zoologische Pathologie ist, so muss ich auf die Abhandlung darüber verweisen.

Neue Analysen der albuminartigen Stoffe.

Dumas**) hat in Gesellschaft mit Cahours eine werthvolle Untersuchung vorgenommen, die viele Arbeit gekostet zu haben scheint. Sie betrifft die Zusammensetzung der albuminartigen Bestandtheile des Thier- und Pflanzenreichs. Er ist dadurch zu verschiedenen, von seinen Vorgängern, Mulder und Liebig, abweichenden Resultaten gekommen, die auf der Seite der letzteren eine Prüfung hervorrufen müssen, welche, es mögen die Resultate von Dumas und Cahours dabei bestehend bleiben oder nicht, doch dazu beitragen werden, unseren Kenntnissen von der Zusammensetzung dieser Körper, die für den

---

*) Ann. de Ch. et de Phys. V, 404.

**) Das. VI, 385.

rationellen Physiologen von einer unberechenbaren Wichtigkeit ist, eine grössere Praecision zu ertheilen.

Fibrin.

Ihre Versuche führen zu dem Resultat, was Julius Vogel schon vor ihnen aussprach (Jahresb. 1841, S. 549), dass das Fibrin mehr Stickstoff enthält als das Albumin. Sie haben das Fibrin aus dem Blute von mehreren Thieren analysirt mit Resultaten, die hier tabellarisch aufgestellt sind:

Fibrin von:

	Schaf	Kalbe	Ochsen	Pferde	Hunde	Denselben, gefüttert mit Fleisch	Denselben, gefüttert mit Brod	Menschen	Waizenmehl
Kohlenstoff	52,8	52,5	52,7	52,67	52,74	52,77	52,57	52,78	53,23
Wasserstoff	7,0	7,0	7,0	7,00	6,92	6,95	7,07	6,96	7,01
Stickstoff	16,5	16,5	16,6	16,63	16,72	16,51	16,55	16,78	16,41
Sauerstoff	23,7	24,0	23,7	23,70	23,62	23,77	23,81	23,48	23,35

Unter Sauerstoff ist hier gleichzeitig Schwefel und Phosphor, mit einem Wort der Verlust bei der Analyse begriffen.

Da der Unterschied im Stickstoffgehalt des Fibrins und Albumins nicht gross ist, so haben sie ihre Verbrennungen in so grossem Maasstabe ausgeführt, dass sie gewöhnlich 50 bis 60, und zuweilen 80 bis 100 Cub. Centimeter Stickgas zu messen gehabt haben.

Das Fibrin von diesen Thieren hat also eine gleiche Zusammensetzung. Das des Menschen und des Hundes scheint nicht stickstoffhaltiger zu sein, als das der übrigen. Man würde, sagen sie, sich eine dem Ansehen nach richtige Verstellung von dem Fibrin machen, wenn man es

als eine Verbindung von Albumin mit ein wenig Ammoniak betrachtete, weil sich beim Kochen des Fibrins in einer Retorte mit Wasser das überdestillirte Wasser unzweifelhaft ammoniakhaltig ausweise, und das dann ungelöst Zurückbleibende, zufolge einer besonders damit angestellten Analyse, die Zusammensetzung des Albumins besitze.

Diese Ansicht ist jedoch nicht richtig, denn wenn man Fibrin in einer kalten Kalilauge, die ½ Procent Kali enthält, auflöst, die Lösung mit Essigsäure ausfällt, und den Niederschlag analysirt, so findet man seinen Stickstoffgehalt und seine übrige Zusammensetzung unverändert, was nicht der Fall sein würde, wenn das Fibrin wirklich Ammoniak enthalten hätte.

Das, was in dem angeführten Falle von dem siedendem Wasser aufgelöst wird, ist ein Product der Metamorphose, welches weder die Zusammensetzung des Fibrins noch des Albumins hat. Die Mittelzahl von 5 Analysen gab:

Kohlenstoff	47,91
Wasserstoff	6,87
Stickstoff	14,96
Sauerstoff	30,26

Eine andere Vorstellung wäre, dass das Fibrin eine Verbindung von Leim mit Protein enthielte, aber dazu würde eine ganz unwahrscheinlich grosse Quantität Leim erforderlich sein. Ausserdem hat das während des Kochens Aufgelöste weder die Zusammensetzung noch die Eigenschaften des Leims, wie schon aus älteren, damit angestellten Versuchen bekannt ist. Es wird durch

Salpetersäure gefällt und durch concentrirte Salzsäure blau.

Was das Fibrin aus Waizenmehl anbetrifft, so wird darunter der aus Beccaria's Gluten erhaltene, in Alkohol unlösliche, albuminartige Körper verstanden, den Dumas, gleichwie Liebig, als Fibrin betrachtet. Man befreit ihn von uncoagulirtem Albumin durch Wasser, von Pflanzenleim durch Alkohol, von Fett durch Aether, und von rückständiger Stärke durch eine Digestion mit Diastas bei $+70^0$ bis $+80^0$, welches die Stärke in Zucker verwandelt, der sich dann auflöst. Aber sie fügen hinzu, dass wenn man ihn mit siedenden Reagentien behandele und dann analysire, es die Zusammensetzung des Albumins besitze. Sie glauben aber doch, dass die Charactere des Waizenfibrins noch genauer studirt werden müssten, wozu sie noch nicht Zeit gehabt hätten, um zu bestimmen, ob es mit Recht als Fibrin angesehen werden könne.

Albumin. Ihre Analysen des Albumins haben folgende procentische Resultate gegeben:

Albumin aus

	Blutwasser vom				Eiweiss	Waizenmehl
	Schaf	Ochsen	Kalbe	Menschen		
Kohlenstoff	53,54	53,40	53,49	53,32	53,37	53,74
Wasserstoff	7,08	7,20	7,27	7,29	7,10	7,11
Stickstoff	15,82	15,70	15,72	15,70	15,77	15,6[illegible]
Sauerstoff	23,56	23,70	23,52	23,69	23,76	23,5[illegible]

Ein vergleichender Blick auf diese und die vorhergehende Tabelle zeigt sogleich für das Albumin einen grösseren Kohlenstoffgehalt und einen geringeren Stickstoffgehalt.

Casein. Auf ähnliche Weise haben sie das Casein aus

der Milch von mehreren Thierarten untersucht und diesen noch zwei andere Arten von Casein, nämlich aus Blut und aus Mehl hinzugefügt.

Das erstere hat Dumas zuweilen bei Analysen von Blut kranker Menschen in dem Blutkuchen gefunden, aus dem es durch Kochen mit schwachem Alkohol erhalten wurde, der es siedend filtrirt beim Erkalten absetzt. Es findet sich nicht im gesunden Blute, selbst nicht in dem der Säugenden oder der Säuglinge im gesunden Zustande.

Das andere wird aus Beccaria's Gluten auf ähnliche Weise erhalten. Dumas fügt hinzu, dass er es schon in seinen Vorlesungen 1839 bezeichnet habe. Dies ist jedoch etwas zu spät gekommen, weil es 1827 schon mehr als bezeichnet war (Jahresb. 1828, S. 231) und weil es seit der Zeit der Gegenstand von mehreren Untersuchungen gewesen ist (Jahresb. 1835, S. 291).

Die Analysen geben folgende Resultate:

Casein aus

	Milch von					Blut	Waizen-gluten
	Kuh	Ziege	Esel	Schaf	Frau		
Kohlenstoff	53,50	53,60	53,69	53,52	53,47	53,47	53,46
Wasserstoff	7,05	7,11	7,14	7,07	7,13	7,09	7,13
Stickstoff	15,77	15,78	16,00	15,80	15,83	15,87	16,04
Sauerstoff	23,68	23,51	23,20	23,61	23,57	23,29	23,37

Das Casein hat also vollkommen die Zusammensetzung des Albumins.

Pflanzenleim.

Der in Alkohol lösliche Bestandtheil von Beccaria's Gluten oder der Pflanzenleim wird von Dumas sehr passend Glutin genannt. Die Analyse davon wies aus, dass er vollkommen isomerisch ist mit Albumin und mit Casein.

Protein.

Sie haben ferner Protein aus Casein und aus

Albumin bereitet und analysirt. Die Analysen gaben:

	Aus Casein	Aus Albumin	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	54,36	54,38	48	54,44
Wasserstoff	7,10	7,14	74	6,99
Stickstoff	15,94	15,92	12	15,88
Sauerstoff	22,60	22,56	15	22,69.

Sie haben kein Bedenken getragen, die Formel $C^{48}H^{74}H^{12}O^{15}$ zu geben, ungeachtet sie nicht mit den Verhältnissen übereinstimmt, in welchen sich das Protein nach Mulder's Versuchen mit Basen und Säuren vereinigt.

Vitellin.

Unter dem Namen Vitellin verstehen sie den albuminartigen Körper, der aus Eigelb erhalten wird, wenn man es nach der Coagulirung in der Wärme zerreibt und durch Ausziehen mit Aether von dem gelben Oel befreit. Dieser farblose Körper, welcher alle Reactionen des Albumins giebt, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	51,60	48	51,8
Wasserstoff	7,22	80	7,1
Stickstoff	15,02	12	15,1
Sauerstoff	26,16	18	26,0,

was durch eine Verbindung von 1 Atom Protein und 3 Atomen Wasser ausgedrückt werden kann.

Sie scheinen dem Umstande keine Aufmerksamkeit geschenkt zu haben, dass das Eigelb eine innere organisirte Structur hat, und dass es also, gleichwie der Humor vitreus im Auge, einen dritten Körper enthalten muss, allerdings in geringer Menge, der ihm diese organische Structur giebt, und der mit dem gemengt erhalten wurde, was

sie Vitellin nennen und was nebst diesem verbrannt wurde.

Legumin.

Ich führte im letzten Jahresberichte S. 274, an, dass Liebig das Legumin als identisch mit Casein betrachte, und die Umstände, welche mich veranlassten, dies nicht als wohlbegründet anzusehen. Dumas und Cahours läugnen auch diese Identität. Unter dem Namen Legumin haben sie nicht allein den stickstoffhaltigen Bestandtheil aus Hülsenfrüchten, sondern auch den albuminartigen Bestandtheil aus Mandeln und den Kernen von Drupaceen zusammengefasst. Man zerstösst die Mandeln oder ähnliche Kerne zu einer Masse, giesst kaltes Wasser darauf und macerirt ein Paar Stunden lang, worauf man die Flüssigkeit filtrirt und das Legumin durch Essigsäure daraus niederschlägt. Der Niederschlag ist weiss, von perlmutterartigem und schillerndem Glanz; aber so wird er nur aus einer concentrirten Lösung erhalten, aus einer verdünnten ist er flockig. Er wird mit Alkohol oder Aether und Wasser ausgewaschen. Derselbe Körper wird auch aus Nüssen und gelbem Senf erhalten.

Legumin aus

	Erbsen	Linsen	Bohnen	Süssen Mandeln			Kernen von Pflaumen	Kernen von Aprikosen	Kernen von Nüssen	Senf
Kohlenstoff	50,53	50,46	50,69	50,90	50,93	50,80	50,93	50.72	50,73	50,83
Wasserstoff	6,91	6,65	6,81	6,72	6,70	6,71	6,65	6,65	6,95	6,72
Stickstoff	18,15	18,19	17,58	18,93	18,77	18,80	18,78	18,78	18,76	18,58
Sauerstoff	24,41	24,70	24,92	23,41	23,60	23,69	23,85	23,85	23,86	23,87

Das Legumin besitzt folgende Charactere: Es ist in kaltem Wasser löslich und coagulirt aus dieser Lösung im Sieden wie Albumin, von dem

es sich durch die Eigenschaft unterscheidet, dass es durch Essigsäure und Phosphorsäure gefällt wird, die nicht das Albumin niederschlagen, worin sich also eine leichte Scheidungsmethode derselben herausstellt, wenn sie zusammen vorkommen. Der Niederschlag mit diesen Säuren in concentrirten Lösungen ist immer perlmutterglänzend und schillernd. Er ist unlöslich in siedendem Wasser, in siedendem schwachen Alkohol und in Aether. In concentrirter Essigsäure schwillt er auf, wird durchsichtig und löst sich dann in Wasser auf. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt eine gummiähnliche Masse zurück, die sich in Wasser wieder auflöst, und welche ihre frühere procentische Zusammensetzung unverändert behält. Wird Legumin mit Essigsäure niedergeschlagen, so löst es sich leicht wieder auf, wenn ein Ueberschuss von der Säure hinzukommt, aber ohne vorher aufzuquellen oder durchsichtig zu werden. Hierbei unterscheidet es sich von Casein darin, dass es sich leicht in einem Ueberschuss von Essigsäure auflöst. Er wird durch Ammoniak niedergeschlagen und durch eine grössere Menge davon wieder aufgelöst.

Es wird durch verdünnte Salzsäure niedergeschlagen, aber concentrirte Salzsäure löst es auf und ertheilt der Lösung dieselbe Farbe, wie dem Albumin. Verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure fällen es, und im concentrirten Zustande lösen sie es auf, wobei es aber verändert wird.

Kaustische Alkalien und alkalische Erden lösen es auf und zersetzen es im Sieden mit Entwicklung von Ammoniak, wobei lösliche Salze

mit der Base gebildet werden. Die sich dabei bildende Säure soll in Zukunft untersucht werden.

Eine concentrirte Lösung von Legumin in kaltem Wasser wird auch durch Lab coagulirt. Nach 24 Stunden hat es sich in Gestalt einer gummiähnlichen Masse abgesetzt, worauf Essigsäure in der darüber stehenden Lösung keinen Niederschlag mehr bewirkt. Die gummiähnliche Masse wurde eingetrocknet und analysirt. Ihre Zusammensetzung war vollkommen unverändert. Sie ist von Käse sehr verschieden.

Sie stellen als präliminäre Formel $C^{48}H^{74}N^{15}O^{17}$ auf, welche dem Resultat der Analyse entspricht; aber sie fügen hinzu, dass sie nicht als definitiv angesehen werden müsse. — Diese Versuche über die chemischen Verhältnisse sind mit dem Legumin aus süssen Mandeln ausgeführt worden.

Diese wichtige Arbeit wird fortgesetzt werden.

Bouchardat*) hat Versuche über das Fibrin bekannt gemacht, nach denen es Leim enthalten soll. In diesen Versuchen liegt ein grosser Fehler, der darin besteht, dass er, als er das Fibrin studiren wollte, eine Crusta inflammatoria anwandte, die ein Krankheitsproduct ist. Was er davon erfuhr, gibt er als das Fibrin betreffend an. Er kochte sie mit Wasser, worin sie sich theilweise auflöste. Durch Kochen von 1 Th. davon mit 4 Th. Wasser bis nur noch 2 Th. davon übrig waren, wurde nach dem Erkalten ein dickes Liquidum oder selbst eine consistente Gelée erhalten, die in der Wärme schmolz und welche sich gegen Reagentien wie Leim verhielt. Er

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 120.

sah daher das, was er in die Auflösung bekommen hatte, für Leim an, und er schliesst daraus, dass im Blute Leim enthalten sei, und dass der Leim als solcher im lebenden Körper vorkomme. Ohne die Versuche bestreiten zu wollen, dass die Crusta inflammatoria in Folge einer kränklichen Beschaffenheit innerhalb des Körpers, in dessen Blute sie sich gebildet hat, als Bestandtheil eine Portion von dem Stoff derjenigen Gewebe, welche durch Kochen Leim geben, enthalte, muss ich jedoch hinzufügen, dass ich schon vor 35 Jahren gezeigt habe, dass Wasser beim Kochen mit Fibrin einen Theil davon auflöst, dass das hierdurch Aufgelöste kein Leim ist, dass es nebst Leim in der Fleischbrühe enthalten ist, und dass es den wesentlichen Unterschied zwischen dieser und einer Auflösung von Knochengelée ausmacht. Mulder glaubte nachher, dass das Aufgelöste dieselbe Natur wie Leim habe, wenn dieser so lange gekocht worden ist, dass er nicht mehr erstarrt, und die eben angeführten Untersuchungen von Dumas und Cahours bestätigen ebenfalls, dass aus Fibrin kein Leim erhalten wird. Er behandelte die Crusta inflammatoria mit Wasser, welches ½ Tausendtheil Salzsäure enthielt, und bildete auf diese Weise in Wasser lösliches, salzsaures Fibrin, nach dessen Ausziehung ein Körper zurückblieb, welchen die Säure nicht lösen wollte, und welchen er mit der Grundmasse der Epidermis vergleicht. Er gibt sogleich neue Namen, nennt das in der Säure gelöste *Albuminose* und das in derselben ungelöste *Epidermose*.

Trioxyprotein. Eine für die chemische Thierphysiologie höchst wichtige, privatim gemachte Mittheilung von

Mulder *) setzt mich in den Stand, den **Bouchardat**'schen Versuchen eine Erklärung zu geben.

„Ich habe, sagt er, „eine wichtige Angabe mitzutheilen, welche die Körper betrifft, welche siedendes Wasser aus Fibrin und Albumin auszieht. Wenn man chlorigsaures Protein **), welches $= C^{40} H^{62} N^{10} O^{12} + \dot{\bar{Cl}}$ ist, durch kaustisches Ammoniak zersetzt, so erhält man Chlorammonium, der Sauerstoff der chlorigen Säure vereinigt sich mit dem Protein, und ausserdem tritt an die Stelle des Atoms von chloriger Säure 1 Atom Wasser, so dass die neue Verbindung sich durch die Formel $C^{40} H^{62} N^{10} O^{15} + \dot{H}$ ausdrücken lässt. Derselbe Körper wird erhalten, wenn man Fibrin oder Albumin beim freien Zutritt der Luft mit Wasser kocht. Wird die Lösung eingetrocknet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so ist das Ungelöste der in Frage stehende Körper. Der Kohlenstoff in der Analyse, welche **Dumas** mitgetheilt hat, ist um 3 Procent unrichtig für diesen Körper. Der Alkohol löst Zersetzungsproducte von dem oxydirten Protein auf, die ich noch nicht habe untersuchen können."

„Ich nenne ihn *Trioxyprotein*, welchen Namen ich aus dem Grunde gewählt habe, weil er ganz einfach das Verhältniss seiner Zusammensetzung zu der des Proteins ausdrückt, nicht deshalb, dass ich ihn als ein Oxyd vom Protein ansehe, was gewiss eine complexe Zusammensetzung hat, so dass die Sauerstoffzunahme einen von

*) Vom 20. Decbr. 1842.

**) Jahresb. 1840. S. 734.

den organischen Oxyden, welche darin enthalten sind, angehört, welches sich aber nicht durch die höhere Oxydation aus der ersten Verbindung abscheidet."

„Das Trioxyprotein kommt im Blute, vorzüglich in dem arteriellen, aufgelöst vor. Es wird in den Lungen gebildet und vorzugsweise aus Fibrin. Es kann also nicht bloss das Hämatin sein, welches während des Athmens Sauerstoff aufnimmt, und das, was dieses aufnimmt, dürfte auch zum Theil dem proteinartigen Bestandtheil der Blutkörper angehören. Hieraus folgt also, dass in den Lungen eine wirkliche Oxydation vor sich geht. Das im Blute umlaufende Oxyprotein hat wahrscheinlich einen wesentlichen Antheil an den Secretionen."

„Es ist in der Crusta inflammatoria in grosser Menge enthalten, so dass man nicht bezweifeln kann, dass es während eines inflammatorischen Zustandes in grösserer Menge gebildet werde, als bei völliger Gesundheit."

„Ich bin zu dieser Beobachtung durch Jos. Scherer's Entdeckung geführt worden, dass das Fibrin mehr Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, als es als Kohlensäure wieder von sich gibt. (Ann. d. Ch. und Pharm. XL, S. 13) *). Der Sauerstoff vereinigt sich unter mehreren ungleichen Verhältnissen mit den proteinartigen Körpern zu Trioxyprotein."

„Aber es gibt einen Zwischengrad zwischen Protein und Trioxyprotein, welcher 14 Atome Sauerstoff enthält, und welchen ich *Bioxyprotein*

*) Jahresb. 1843, S. 537.

nenne = $C^{40}H^{62}N^{10}O^{14}$. Dasselbe bildet sich durch anhaltendes Kochen aus Fibrin, wobei es das Ungelöste ausmacht. Es ist wahrscheinlich, dass das, was Bouchardat Epidermose nennt, davon ausgemacht wird. Es ist in jedem Fibrin enthalten, welches lange Zeit der Luft ausgesetzt gewesen ist; das Fibrin nimmt Sauerstoff auf und verwandelt sich in dasselbe, wenn man es in sehr verdünnter Salzsäure auflöst und dann durch Ammoniak wieder daraus niederschlägt; dies ist die Erklärung von Bouchardat's Albuminose. Beim Kochen des Fibrins und bei der Bildung des Trioxyproteins beginnt die Verwandlung des Fibrins mit der Bildung von Bioxyprotein. Aber es entsteht, sonderbar genug, nicht beim Kochen des Albumins mit Wasser, indem dies nur Trioxyprotein gibt."

„Hieraus zeigt es sich, dass meine frühere Meinung über die Natur des Körpers, welchen siedendes Wasser von Fibrin auflöst, dass er nämlich derselbe Körper sei, welcher bei so lange fortgesetztem Kochen des Leims, bis er das Vermögen zu gelatiniren verloren hat, gebildet wird, nicht richtig gewesen ist, und dass Ihre Bemerkungen dagegen (Lehrb. X, 52) gegründet waren."

„Die Anwendung, welche von diesen Beobachtungen gemacht werden kann, lässt sich gegenwärtig noch nicht berechnen. Es scheint, als ob sie von hohem Werth für die Lehre vom Athmen, von der Ernährung, von dem inflammatorischen Zustande u. s. w. werden können, da sie wohl bestätigt sind. Es ist innerhalb des lebenden Körper immer das Fibrin, welches die höhere Oxydation erleidet."

„Es bleibt noch zu erforschen übrig, ob diese höheren Oxyde auch im Pflanzenreiche vorkommen; dies ist sehr wahrscheinlich der Fall.“

Mulder hat in einem anderen Schreiben angezeigt, dass er in Bezug auf die Revisionen, welche mit seinen Analysen, sowohl des Proteins und der Proteinarten als auch des Leims und Chondrins, unter der Leitung von Liebig und Dumas sowohl von deutschen als von französischen Chemikern ausgeführt worden sind, seine Analysen dieser Körper sowohl in unverbundenem als auch in mit unorganischen Oxyden verbundenem Zustande theils selbst wiederholt, theils unter seiner Leitung von jüngeren Chemikern habe wiederholen lassen, und dass er dadurch keine Veranlassung gefunden habe, die Formeln zu verändern, durch welche er deren Zusammensetzung dargestellt hat.

Mulder hatte durch ältere Versuche die Zusammensetzung des Trioxyproteins bestimmt und gefunden, dass es das Vermögen besitzt, sich mit Basen zu vereinigen. Die Analyse gab dafür die Formel $C^{40}H^{62}N^{10}O^{15} + \dot{H}$, und für seine Verbindung mit Kupferoxyd $= (\dot{C}u + C^{40}H^{62}N^{10}O^{15} + (\dot{H} + C^{40}H^{62}N^{10}O^{15})$. Schröder*) hat unter der Leitung von Mulder Verbindungen mit Silberoxyd und mit Bleioxyd hervorzubringen gesucht, um zu erkennen, ob nicht eine vollständigere Sättigung, wie im Kupfersalze, erhalten werden könnte. Aber die hervorgebrachten Verbindungen waren nach derselben Formel wie das Kupfersalz zusammengesetzt.

---

*) Scheik. Onderzoekn. 3te Stuck, 259.

Darauf untersuchte er, ob es nicht gelingen werde, das Protein mit noch mehr Sauerstoff zu vereinigen. Er löste das Trioxyprotein in kaustischem Kali auf und schlug es daraus durch einen Strom von Chlorgas wieder nieder. Der Niederschlag hatte im Aeusseren alle Aehnlichkeit mit chlorigsaurem Protein und wurde bei der Analyse aus 3 Atomen Trioxyprotein, 2 Atomen chloriger Säure und 3 Atomen Wasser zusammengesetzt gefunden $= 3 (C^{40} H^{62} N^{10} O^{15} + \dot{H}) + 2\ddot{C}l$; er lieferte durch Zersetzung mit Ammoniak nur Trioxyprotein, welches also der höchste Oxydationsgrad zu sein scheint. Zu den Umständen, welche vorzugsweise für die grössere Richtigkeit von Mullers Formeln, als die von Liebig und Dumas sprechen, gehört die Zusammensetzung der Proteinschwefelsäure und der proteinschwefelsauren Salze (Jahresb. 1840, S. 646). Der Paarling in dieser Säure hat die Zusammensetzung des Proteins nach Mulder's Formel, d. h. 1 Atom wasserhaltige Schwefelsäure oder 1 Atom schwefelsaures Salz ist darin mit einer Quantität Protein verbunden, die 40 Atome Kohlenstoff enthält, nicht 48 Atome, wie Liebig und Dumas annehmen. Sind Mulder's Versuche mit dieser gepaarten Säure richtig, was wohl vermuthet werden muss, da sie so oft wiederholt worden sind, so sind sie für seine Formel entscheidend. Unsere neuen Physiologen nehmen inzwischen keine Kenntniss von dieser Säure; sie ist für sie als gar nicht da, oder als wäre ihre Zusammensetzung niemals untersucht worden. Es ist nichts leichter als eine Probabilitäts-Physiologie zu machen, wenn man das, was

wider die Speculationen streitet, an die Seite setzt.

Mulder*) hat bei der Fortsetzung seiner Versuche gefunden, dass wenn man das Protein lange Zeit (20 Tage) in concentrirter Schwefelsäure liegen lässt, eine Proteinschwefelsäure entsteht, in welcher ein Theil der Schwefelsäure das Vermögen verloren zu haben scheint, Basen zu sättigen. Wird die Masse mit Wasser verdünnt, die ungelöste Proteinschwefelsäure gewaschen, bis das durchgehende Wasser keine Spur Schwefelsäure mehr enthält, darauf in kaustischem Ammoniak aufgelöst, die Lösung verdunstet, bis sich der Ueberschuss von Ammoniak daraus völlig verflüchtigt hat, das proteinschwefelsaure Ammonium [illegible] verdünnt und mit einem Silbersalz oder Bleisalz gefällt, so ist der Niederschlag, welcher erhalten wird, obschon unlöslich in der Mutterlauge, in reinem Wasser auflöslich, was nicht der Fall [illegible] mit den vorher bekannt gewesenen Proteinsulfaten. In diesen löslicheren Salzen ist zwar das Verhältniss zwischen Schwefelsäure und Protein vollkommen dasselbe, wie in den unlöslichen, aber [illegible] bestehen aus 2 Atomen Basis und 3 Atomen Proteinschwefelsäure, oder aus 2 Atomen neutralem proteinschwefelsauren Salz und 1 Atom Proteinschwefelsäure.

Löslichkeit des Albumins und Fibrins in Wasser von hoher Temperatur.

Die Löslichkeit des coagulirten Albumins in Wasser von + 200° in Papin's Digestor ist durch L. Gmelin's Versuche lange Zeit bekannt gewesen. Wöhler**) hat gezeigt, dass die Tem[illegible]

*) Scheik. Onderzoekn. Nr. 1, 63.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 238.

peratur dazu nicht so hoch zu sein braucht. Derselbe schloss coagulirtes Eiweiss, Fibrin aus Blut und Fleisch mit Wasser in ein starkes Glasrohr ein, welches zugeblasen und 2 bis 3 Stunden lang in einem Oelbad einer Temperatur von + 150° gesetzt wurde. Sie lösten sich auf ohne den brenzlichen Character anzunehmen, welcher bei + 200° entsteht, in welcher Temperatur übrigens die Lösung viel schneller vor sich geht.

Nach einigen angestellten Versuchen schien die Lösung diese Körper unverändert zu enthalten, und sie schienen nur ihre Eigenschaft zu coaguliren verloren zu haben. Die Lösung wurde durch Säuren gefällt, und der Niederschlag mit Essigsäure war leicht löslich in einem Ueberschuss der Säure. Salpetersäure fällte die Lösung, auch wenn sie sehr verdünnt worden war.

Es schien hier offenbar zu sein, dass sich nicht Trioxyprotein gebildet haben konnte, und dass also die Löslichkeit hier eine Veränderung von derselben Art voraussetzt, wie wenn z. B. das Knorpelgewebe durch Kochen mit Wasser in Leim verwandelt wird.

Albumin mit Metalloxyden.

Lassaigne *) hat einige Untersuchungen über die Auflösungen der Kupferoxyd- und Eisenoxyd-Albuminate in kaustischem Kali mitgetheilt. Sie enthalten nichts, was nicht vorher bekannt gewesen wäre, ausser die Bemerkung, dass die Lösung von dem Kupferoxyd-Albuminat durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, sondern dass das Schwefelkupfer auf ähnliche Weise wie das Oxyd in einer löslichen Verbindung mit dem Kali und

*) Journ. de Ch. med. VIII, 258, 261.

Albumin bleibt. Die Farbe der Lösung ist gelb-
braun. Die eigentliche Natur der Verbindung
war nicht Gegenstand der Untersuchung.

Bildung der Kohlensäure in den Lungen und auf der Haut von lebenden Menschen.

Liebig hat in der oben angeführten Arbeit
über Thierphysiologie angegeben, dass ein ge-
sunder Mensch von mittelmässiger Stärke durch
die Haut und Lungen täglich 27,8 Loth Kohlen-
stoff in Gestalt von Kohlensäure oder als Brenn-
material zur Unterhaltung der Körperwärme ver-
liere. — Dies ist eine erstaunlich grosse Menge.
Sie ist jedoch nicht aus einer directen Bestim-
mung der Quantität von gebildeter Kohlensäure
abgeleitet, sondern indirect auf die Weise gefun-
den worden, dass die Nahrungsstoffe, die in
Rücksicht auf ihren Kohlenstoffgehalt als bekannt
angesehen worden sind, gewogen wurden. Das-
selbe geschah mit dem Abgange durch den Harn
und die Faeces, deren Kohlenstoff ebenfalls be-
kannt war oder als bekannt angesehen wurde.
Was die Nahrungsmittel an Kohlenstoff mehr,
wie diese enthielten, wurde als durch Verbren-
nung zu Kohlensäure weggegangen berechnet.

Dieses Quantum überschreitet bedeutend das,
was aus directen Versuchen aller anderen Forscher
hergeleitet werden kann.

Bei der Versammlung der skandinavischen Na-
turforscher in Stockholm im verwichenen Sommer
trug Scharling die Resultate von directen Ver-
suchen vor, welche er in dieser Beziehung an-
gestellt hatte, durch das etwa eine Stunde lang
dauernde Einschliessen eines Menschen in eine
bequeme Vorrichtung eines luftdichten Raumes,
während durch dieses ein Strom von Luft geleitet
wurde. Die Luft wurde vor ihrem Eintritt dadurch

von ihrem Gehalt an Kohlensäuregas befreit, dass sie durch eine Art grosses Liebig'sches Kalirohr geleitet wurde, und bei ihrem Austritt wurde daraus das Wasser mit concentrirter Schwefelsäure weggenommen, und darauf wurde die Kohlensäure daraus in gewogenem Kalihydrat aufgefangen, so dass ihre Gewichtsmenge nachher bestimmt werden konnte. Auch wurde der Kohlensäuregasgehalt in dem Zimmer beim Beginn und bei der Beendigung des Versuchs bestimmt. Es wurden mehr als 60 Versuche mit 6 verschiedenen Individuen von verschiedenem Alter und Geschlecht angestellt.

Die Hauptresultate dieser Versuche können in Folgendem zusammengefasst werden:

Personen		Gewicht in Pfunden	Kohlenstoffverlust auf 24 Stunden.
Alter	Geschlecht		
Nr. 1 = 35 Jahr	Mann	131	14 Loth 171 Gran
2 16 —	—	115½	15 — 1 —
3 28 —	—	164	16 — 17 —
4 9 —	—	44	8 — 222 —
5 19 —	Frau	111½	11 — 29 —
6 10 —	—	46	5 — 92 —

Die Versuche weisen aus, dass ein und dieselbe Person während den 24 Stunden nicht gleich viel Kohlensäure ausathmet; gleich nach einer eingenommenen Mahlzeit ist die Kohlensäurebildung stärker, was auch nach einer Bewegung stattfindet. Während des Schlafs ist sie schwächer und sie verhält sich nach einer Mittelzahl von den Versuchen zu der Entwickelung in wachendem Zustande = 4 : 5.

Sie richtet sich auch nicht nach dem Gewicht des Körpers auf die Weise, dass sie damit pro-

portional wäre; denn wenn man diese Versuch
so berechnet, dass die Kohlensäuregas-Entwic-
lung von Nr. 3, welche die schwerste Pers
war, = 1,0 genommen wird, so fällt die de
Gewicht des Körpers proportionale Vergleichu
auf folgende Weise aus:

Nr. 3	=	1,0
5	=	1,02
1	=	1,146
2	=	1,33
6	=	1,86
4	=	2,07

Ich wünsche auf die Abweichung des Re
tats dieser Versuche von Liebigs Angabe a
merksam zu machen, zum Zeichen, wohin j
Probabilitäts-Physiologie führen kann.

Freie Säure in der Mundhöhle.

Ernest Boudet*) hat die Bemerkung g
macht, dass, wiewohl der Speichel und d
Schleim aus den Drüsen auf der Innenseite d
Mundhöhle wirklich alkalisch sind, der Schle
auf dem Zahnfleische um die Zähne herum sa
ist. Dies wird nicht an der unteren Reihe d
Zahnfleisches bemerkt, indem da der alkalis
Speichel die freie Säure sättigt; aber wohl a
der oberen Zahnreihe, und es soll nach sein
Versuchen an den Vorderzähnen am bemerkb
sten sein. Er leitet diese freie Säure von de
Schleimdrüsen am Ausgange der Zähne aus d
Alveole her. — Dies muss nicht bei allen glei
sein, und bei denen, wo es stattfindet die Fo
der Einwirkung der Luft auf bereits secernirte
Schleim sein.

---

*) Journ. de Ch. et de Pharm. I, 304.

Pepsin.

Vogel*) hat einige Untersuchungen über das Pepsin angestellt. Er bereitete es auf folgende Weise: Frische Schweinemagen wurden zerschnitten, abgespült und dann mit destillirtem Wasser ausgelaugt, indem dieses nach 24 Stunden gewechselt wurde. Alle 24 Stunden wurde frisches Wasser genommen und die Maceration so lange fortgesetzt, bis sich Fäulniss einzustellen anfing. Das abgegossene und filtrirte Wasser wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, der Niederschlag gewaschen und in Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Der Niederschlag enthält eine Verbindung von Bleioxyd mit Pepsin und mit Albumin; von dem Wasser wird die erstere aufgelöst, während die letztere mit dem Schwefelblei ungelöst zurückbleibt. Die Lösung enthält ausser dem Pepsin ein wenig Essigsäure, in Folge welcher sie sauer reagirt. Man verdunstet sie in mässiger Wärme bis zur Syrupdicke, verdünnt mit einer hinreichenden Menge von wasserfreiem Alkohol, wodurch sich das Pepsin nach einer Weile in Gestalt einer reichlichen, weissen, flockigen Masse abscheidet, die mit Alkohol abgewaschen wird. Der Niederschlag enthält jedoch noch freie Säure, die man nicht daraus entfernen kann, auch wenn man es von Neuem in Wasser löst und die Lösung durch Alkohol niederschlägt, wiewohl es dabei jedes Mal ein wenig verliert. Wird es aber völlig ausgetrocknet und einige Stunden lang in der Wärme des Wasserbades erhalten, so dunstet davon die Essigsäure ab und es bleibt als weisses, vollkommen neutrales Pul-

*) Journ. de Ch. et de Pharm. II, 273.

ver zurück, welches seine Löslichkeit in Wasser und die characteristische Eigenschaft behalten hat, mit verdünnter Salzsäure zur Auflösung von Nahrungsstoffen beizutragen.

Das so bereitete Pepsin hat eine weisse Gelbe sich ziehende Farbe. Seine Auflösung Wasser hat einen eigenthümlichen Geruch und nen unangenehmen Geschmack. Drei mit ein übereinstimmende Analysen gaben nach einer telzahl (C = 75,12):

Kohlenstoff	56,723
Wasserstoff	5,666
Stickstoff	21,088
Sauerstoff	16,523

Ein Versuch, das Pepsin aus dem Magen zwei in einem Krankenhause eines natürl Todes gestorbenen Personen auszuziehen, kein Pepsin, und aus dem Magen eines S wurden nur 2,7 Gran davon erhalten.

Vogel stellte mit dem so gereinigten P einige Verdauungsversuche an, wobei es sich seiner völligen Kraft zeigte. Bei einem von sen Versuchen bereitete er einen künstliche gensaft aus 2 Gran Pepsin, die er in einer verdünnten Salzsäure auflöste, und darin lö Fleisch auf, von dem eine Portion nach der dern hineingelegt wurde, sobald die vor hende aufgelöst war, bis die letzte dem gr Theil nach ungelöst blieb. Dann verdün die Flüssigkeit mit Wasser und fällte sie m sigsaurem Bleioxyd. Der Niederschlag w gewaschen, in Wasser durch Schwefelwasse zersetzt, die Lösung verdunstet und dann Pepsin daraus auf die angeführte Weise d

Alkohol ausgefällt, wodurch 1,98 Gran Pepsin wieder erhalten wurden, welches auf ähnliche Weise angewandt, sein Vermögen behalten hatte, mit Salzsäure Fleisch aufzulösen, woraus er den Schluss zieht, dass das Pepsin nicht durch den Verdauungs-Prozess zerstört wird.

Versuche über die Verdauung.

Bouchardat*) und Sandras haben Versuche über die Verdauung angestellt, theils an lebenden Thieren und theils durch künstliche Auflösung. Ihre Versuche scheinen mit Sorgfalt ausgeführt worden zu sein. Die positiven Resultate, zu denen sie gekommen sind, bestätigen das, was wir vorher gewusst haben, was ihnen aber nicht bekannt gewesen zu sein scheint. So z. B. scheinen sie nicht das Pepsin gekannt zu haben, und sie verwundern sich darüber, dass verdünnte Salzsäure allein nicht alles das ausrichtet, was im lebenden Magen vorgeht. Ueber ihre probabilitäts-physiologischen Schlüsse halte ich zu berichten für überflüssig.

Fleisch.

Schlossberger**) hat das Fleisch von mehreren Thierarten untersucht. Alle Arten davon enthalten Fibrin, Zellgewebe, uncoagulirtes Albumin, extractähnliche Stoffe, von denen ein Theil in Alkohol und in Wasser und ein anderer Theil nur in Wasser löslich ist, und welche durch freie Milchsäure sauer sind, nebst Salzen. Ausser dem Albumin kommen auch Blutkörperchen in variirender Menge vor, die in den Flüssigkeiten des Fleisches aufgelöst sind und welche mit dem Albumin coagulirt werden. Dies ist bei jüngeren

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 465.

**) Pharm. Centralbl. 1842, S. 41.

Thieren weniger gefärbt. Die Flüssigkeit ... dem Fleisch von Fischen und Krebsen wird ... coagulirt und lässt nach dem Verbrennen ... Asche zurück, welche Schwefel, Phosphor ... Eisen enthält. Die Blutkörperchen fehlen in ... Fleisch der Fische und Krebse, aber in dem ... letzteren ist eine Art Pigment enthalten, we... sich den Fetten oder Harzen nähert. Mit dem ... wird die Wasserquantität in dem Fleisch ge... ger, und in demselben Verhältnisse nehmen ... brin und Blutkörperchen zu. Das Fibrin erk... er bei den verschiedenen Thierarten für identi...

Folgende tabellarische Uebersicht zeigt die E... zelheiten der analysischen Resultate:

	Ochse	Kalb	Kalb	Schwein	Hirsch	Taube	Küchlein	Karpfen
Fibrin, Zellgewebe, u. s. w.	17,5	15,0	16,2	16,8	18,0	17,0	16,5	12,0
Uncoagul. Albumin, Cruor	2,2	3,2	2,6	2,4	2,3	4,5	3,0	5,2
Alkoholextract mit Salzen	1,5	1,1	1,4	1,7	} 2,4	1,0	1,4	1,0
Wasserextract mit Salzen	1,3	1,0	1,6	0,8		1,5	1,2	1,7
Knochenerde mit Thierstoffen	—	0,1	—	—	0,4	—	0,6	—
Wasser und Verlust . .	77,5	79,7	78,3	78,3	76,9	76,0	77,3	80,1

Das, was hier für die Forelle als Wasserext... angeführt worden ist, ist ein nach der Verd... stung in Wasser unlöslicher Körper, und d... gen umfasst das für die Knochenerde angegeb... Gewicht zugleich Wasserextract.

Fett. Ueber die Fettbildung im thierischen Kör... besonders in dem der grasfressenden Thiere, ... sofern die fleischfressenden das Fett anderer Thi...

*) Annal. de Ch. u. Pharm. XLI, 273, und in dem obe... angeführten thierchemischen Werke.

verzehren, hat Liebig folgende chemische Ansicht aufgestellt, die ich in der grössten Kürze darstellen will.

Die stickstofffreien Nahrungsstoffe, Milchzucker, Zuckerarten, Stärke und Gummi, können in der thierischen Oeconomie nicht zur Bildung ihrer stickstoffhaltigen Bestandtheile angewandt werden, sie müssen also zu den stickstofffreien verwandt werden, d. h. zu Fett. Ihre Zusammensetzung ist von der Art, dass wenn man $\frac{9}{10}$ Sauerstoff und $\frac{1}{12}$ Kohlenstoff davon abzieht, so bleibt Fett übrig. Z. B. ist der einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung des Fetts = $C^{11}H^{20}O$. Die Stärke ist = $C^{12}H^{20}O^{10}$. Vereinigt sich 1 Atom Kohlenstoff mit 2 Atomen Sauerstoff zu Kohlensäure, und werden 7 Atome Sauerstoff von anderen Verbindungen aufgenommen, so bleibt davon $C^{11}H^{20}O$, d. h. Fett übrig. Diese 7 Atome Sauerstoff werden im thierischen Körper wirklich davon weggenommen zur Bildung von Kohlensäure, und dabei entsteht dieselbe Menge von Wärme, wie wenn der Sauerstoff, der hier aus der Stärke (oder aus den anderen damit isomerischen Körpern) genommen wird, während des Athmens aufgenommen wäre. Und dieses durch einen Reductionsprocess entstandene Fett hat dennoch so grosses Vereinigungsstreben zum Sauerstoff auf nassem Wege und bei der Temperatur des Körpers, dass es von Neuem wieder zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird und Wärme hervorbringt.

Gerade dies ist es, was ich *Probabilitäts-Physiologie* nenne; aber ich erlaube mir zugleich die Frage: enthält es in der That eine Probabilität? Was

soll aus dieser schönen, erhabenen Wissensch
werden, in welcher jeder sichere Schritt sch
sinnig angelegte, weit ausgedehnte und mannig
abgeänderte Untersuchungen erfordert, wenn
sie auf so leichten Rechen-Resultaten aufzub
sucht?

Dumas, welcher mit Liebig um den V
in dieser Art Physiologie wetteifert mit einer
wöhnlichen Aehnlichkeit in den Ansichten
mit gesuchter Gleichzeitigkeit unter fortwä
den Versicherungen, dass er in seinen öffentl
Vorlesungen viel früher, als Liebig's A
gedruckt worden sei, dieselben Ideen aufge
habe, was er mit einer Beharrlichkeit wi
holt, über deren Ursache man sich nicht
eine Vorstellung machen kann, theilt doch
Liebig's Ansicht in diesem Falle. Er ist
Meinung, dass das Fett ursprünglich vegeta
schen Ursprungs sei und dass es bei den gra
senden Thieren von dem Fett herrühre, we
in ihrem Futter enthalten ist. Er hat daher
diesem das Fett aufgesucht und erklärt *):
alles Fett bei Thieren von dem Fett in den
ihnen verzehrten Futter herrühre, und dass
Thier dieses Fett assimilire und modificire." D
sen Satz beabsichtigt er in einer von ihm
Payen gemeinschaftlich verfassten Abhandl
darzulegen, die inzwischen, so viel ich wei
noch nicht erschienen ist.

Dagegen hat Liebig **) in einer Antwort auf
diese Ankündigung darzulegen gesucht, dass die-

---

*) L'institut, Nr. 461, S. 373.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLV, 112.

ser Satz sich nicht beweisen lasse. Man könne die Quantität von Futter, welche z. B. einem Mastschwein gegeben wird, und die Menge von Fett, welche darin enthalten ist, so wie auch die Quantität von Fett, welche aus dem Körper des geschlachteten Thiers ausgeschmolzen werden kann, bestimmen, und man würde finden, dass das letztere wenigstens 5½ Mal so viel beträgt, als das verzehrte Futter enthalten habe, woraus also unbestreitbar folge, dass das Fett nicht weniger während des Lebensprocesses der Thiere als während des der Pflanzen gebildet werde, worüber auch wohl schon vor der Entstehung der Probabilitäts-Physiologie kein Zweifel gehegt wurde.

Fett der Wolle.

Zu den Angaben über das Fett in der Wolle, welche im Jahresb. 1849, S. 553, angeführt wurden, hat Chevreul*) späterhin noch folgende hinzugefügt. Dieses Fett, welches von zwei ungleich leicht schmelzbaren, dem Stearin und dem Elaïn, ausgemacht wird, kann wirklich eine Art von Verseifung erleiden, wenn man es mit Wasser und seinem doppelten Gewicht Kalihydrat vermischt und die Einwirkung des letzteren einige Tage lang fortdauern lässt. Aber das Fett löst sich nicht auf, auch nicht im Sieden, sondern der grösste Theil von den neuen Kaliverbindungen bleibt ungelöst, die aber durch stärkere Säuren abgeschieden werden können. Wird dann die alkalische Flüssigkeit, nachdem sie mit Phosphorsäure übersättigt worden ist, so wie auch die Phosphorsäure-Lösung, mit der das Alkali aus dem ungelösten Fett ausgezogen worden ist, de-

*) Compt. Rend. XIV, 783.

stillirt, so enthält das überdestillirende Wasser eine flüchtige fette Säure, deren Geruch und Eigenschaften der Phocensäure sehr ähnlich sind. In der Wolle ist aber noch ein ähnliches Fett und eine flüchtige Säure von einem ganz anderen Geruch enthalten, welche in dem Theil der Wollschmiere vorkommt, der durch destillirtes Wasser daraus ausgezogen wird, und die stärkere Säuren daraus frei machen. Von dieser letzteren Säure hat die Wollschmiere oft einen starken Geruch.

Das ungelöste verseifte Fett, welches durch Phosphorsäure vom Kali befreit worden ist, besteht aus zwei fetten Säuren und aus ein oder zwei neutralen Fettarten, die noch nicht rein erhalten werden konnten.

Die Stearerinsäure und Elaerinsäure können von einander unterschieden werden, indem die letztere weit leichter schmelzbar, wie die erstere ist., aber ihre distinctiven Charactere sind viel weniger deutlich, wie z. B. die der Margarinsäure und Oelsäure. Ihre Verbindungen mit Alkalien sind Resinaten ähnlicher, als den Verbindungen der bekannten fetten Säuren mit Alkalien. In Betreff der Base, mit welcher diese Säuren das Fett der Wolle bilden, hat Chevreul nichts angegeben, aber er stellt die Frage auf, ob nicht das Fett der Wolle dem Sperma ceti analog und also das neutrale Fett die Basis sein könne?

Knochen.

Ueber die Zusammensetzung der Knochen ist von Marchand*) eine ausführliche Untersuchung angestellt worden. Derselbe beginnt mit der Erklärung, dass das Kalksalz in der Knochenerde

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 86.

welches als $\dot{C}a^2\dddot{P} + 2\dot{C}a^3\ddot{\dddot{P}}$ angenommen wird, am richtigsten wohl $= \dot{C}a^3\ddot{\dddot{P}}$ sein dürfte. Dies ist so leicht zu prüfen, dass man sich mit Recht darüber verwundert, dass nicht Marchand diese Prüfung vorgenommen hat, ehe er ein, doch auf wiederholte Analysen gegründetes Resultat verwirft.

Er fand getrocknete Ochsenknochen zusammengesetzt aus:

Knochenknorpel unlöslich in Salzsäure	27,23	32,25
Knochenknorpel von d. Säure aufgelöst	5,02	
Adern, u. s. w.		1,01
Basischer phosphorsaurer Kalkerde		52,26
Fluorcalcium *)		1,00
Kohlensaurer Kalkerde		10,21
Phosphorsaurer Talkerde		1,05
Natron		0,92
Chlornatrium		0,25
Eisenoxyd, Manganoxyd und Verlust		1,05

Diese Analyse stimmt also in allen Theilen mit der von mir 1806 publicirten überein.

Er hat ausserdem fossile Knochen von Ursus spelaeus aus der Gailenreuterhöhle analysirt, von denen Nr. 1 nahe an der Oberfläche des Bodens und Nr. 2 in grösserer Tiefe gefunden worden war. Er fand:

	Nr. 1.	Nr. 2.
Thierstoffe	4,20	16,24
Phosphorsaure Kalkerde	62,11	56,01
Kohlensaure Kalkerde	13,24	13,12

*) Bestimmt nach der von Wöhler angegeb. Methode.

	Nr. 1.	Nr. 2.
Schwefelsaure Kalkerde . .	12,25	7,14
Fluorcalcium	2,12	1,96
Phosphorsaure Talkerde . .	0,50	0,30
Kieselsäure	2,12	2,15
Eisenoxyd und Manganoxyd .	2,12	2,00
Natron und Verlust. . . .	1,34	1,08

Die Knochen von einem fossilen Hirsch von unbekanntem Fundorte enthielten:

Thierstoffe	7,25
Phosphorsaure Kalkerde	54,15
Kohlensaure Kalkerde	19,26
Schwefelsaure Kalkerde	12,24
Phosphorsaure Talkerde	2,12
Fluorcalcium	2,08
Eisenoxyd, Manganoxyd und Verlust	2,90

In den Knochen eines rachitischen Kindes wurden gefunden:

	Vertebra	Radius	Femur	Sternum
Knorpel	75,22	71,26	72,20	[illegible]
Fett	6,12	7,50	7,20	[illegible]
Phosphorsaure Kalkerde	12,56	15,11	14,78	21,[illegible]
Phosphorsaure Talkerde	0,92	0,78	0,80	[illegible]
Kohlensaure Kalkerde .	3,20	3,15	3,00	[illegible],70
Schwefelsaure Kalkerde, Schwefelsaures Natron	0,98	1,00	1,02	1,[illegible]
Fluorcalcium, Kochsalz, Eisenoxyd u. Verlust	1,00	1,20	1,00	2,[illegible]

Als Ursache der Zerstörung der Knochen in dieser Krankheit stellt er die wahrscheinliche Vermuthung auf, dass sie von der Neigung der Verdauungsorgane herrühre, die Nahrungsstoffe in Milchsäure zu verwandeln, deren bekanntes Vermögen, Knochenerde in Auflösung zu halten, die

Ersetzung dessen, was aus den Knochen absorbirt wird, verhindert.

Die Knochen einer Person, die an Gicht gelitten hatte, und auf die sich aussen Gichtstoff abgelagert hatte, wurden zusammengesetzt gefunden aus:

	Tibia	Radius
Thierstoff	46,32	45,96
Phosphorsaurer Kalkerde	42,12	43,18
Kohlensaurer Kalkerde	8,24	8,50
Phosphorsaurer Talkerde	1,01	0,99
Fluorcalcium, Natron, Kochsalz und Verlust	2,31	1,37

Nasse *) hat ebenfalls eine Untersuchung über die Knochen von chronischen Kranken, die in Folge ihrer Krankheit gestorben waren, angestellt. Sie umfasst 15 Analysen (nach ungleichartigen Krankheiten) und weist einen Ueberschuss an organischen Bestandtheilen aus, gleichwie die oben angeführten Analysen, der zuweilen auf mehr als die Hälfte vom Gewicht der Knochen steigt. Die Einzelheiten fallen zu sehr in das Bereich der Pathologie, dass ich mich hier damit begnüge, auf die Abhandlung zu verweisen.

Zur Prüfung von Rees's Angaben (Jahresb. 1840, S. 710), welche den verschiedenen Knorpelgehalt in den Knochen von ein und demselben Individuum betreffen, und wobei Rees einen grösseren Knorpelgehalt angegeben hat, als andere Chemiker, hat Frerichs **) im Laboratorium zu Göttingen Versuche angestellt. Die Knochen wurden

*) Journ. f. pr. Ch. XXVII, 274.

**) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 251.

vom Periosteum gereinigt, zerstossen, durch Ausziehen mit Aether von Fett befreit, dann bei + 140 im Oelbade getrocknet, so lange sich ihr Gewicht noch verminderte, dann weiss gebrannt und die dadurch verloren gegangene Kohlensäure durch kohlensaures Ammoniak wieder ersetzt. Das Minimum an Knorpelgehalt war = 29,8 in der Pars petrosa ossis temporum, das Mittel = 34,6, und das Maximum in einem Corpus vertebrae lumborum = 39,5. — Diese Versuche legen dar, dass Rees die Knochen, welche er brannte, nicht gehörig getrocknet hatte. In Frerich's Versuchen liegt jedoch dieselbe Ursache zur Unsicherheit, welche ich bei Rees's Versuchen bemerkte, dass nämlich kohlensaures Ammoniak ein sehr unsicheres Mittel zur vollständigen Wiederherstellung der verlornen Kohlensäure ist. Die Versuche scheinen es aber doch ausser allen Zweifel zu setzen, dass der Knorpelgehalt in verschiedenen Knochen kleinen Variationen unterliegt. In den spongiösen Knochen ist jedoch der Knorpelgehalt nicht so gross, wie die Versuche ausweisen, weil da auch das Gewicht der Knochenhaut hinzukommt, welche im Innern die Zellen bekleidet und welche vor dem Brennen nicht weggeschafft werden kann. Frerich's Versuche scheinen ausserdem zu beweisen, dass das Verhältniss zwischen kohlensaurer und phosphorsaurer Kalkerde auch nicht ohne kleine Variationen ist. Einige von ihm angestellte Versuche scheinen darzulegen, dass die Knochenerde mit dem Knorpel durch chemisches Vereinigungsstreben verbunden ist, denn als er zu einer Auflösung von Chondrin in Wasser eine Lösung von Knochen-

erde in Salzsäure setzte, und das Gemenge mit kaustischem Ammoniak niederschlug, so enthielt der getrocknete Niederschlag bei 3 Versuchen 24,4, 27,4 und 28,2 Proc. Knorpelleim. 26,2 Proc. würden 1 Atom Knochenerde und 1 Atom Chondrin entsprechen. Dabei kann bemerkt werden, dass die Knochen kein Chondrin enthalten. — Es wurde eine so dünne Knochenscheibe, dass die strahlenartige Verwebung der Knochenkörperchen deutlich zu sehen war, mit verdünnter Kalilauge behandelt, um daraus den Knorpel auszuziehen, dann gewaschen und mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, wodurch sie, in Folge der Bildung von basischem phosphorsaurem Silberoxyd, gleichmässig gelb wurde; ein Beweis, dass die Knochenerde durch die Masse gleichmässig vertheilt war, und dass nicht kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde von einander getrennt waren.

Haare.

Ich führte im Jahresberichte 1843, S. 571, Scherer's Untersuchung über die Zusammensetzung der Haare an, nach welcher dieser Chemiker sie als zusammengesetzt betrachtet aus 1 Atom Protein, 1 Atom Ammoniak und 3 Atomen Sauerstoff (das Protein berechnet nach der Liebig'schen Formel $C^{48}H^{72}N^{12}O^{14}$). Jetzt ist unter Mulder's Leitung eine Untersuchung der Haare von van Laer*) angestellt worden.

Helle Menschenhaare gaben, nachdem sie mit Aether und Alkohol extrahirt und dann bei $+120^{\circ}$ getrocknet worden waren, durch die Verbrennungsanalyse folgendes Resultat, welches ich hier

*) Scheik. Onderzoek. 2 Stuk, 75.

mit dem von Scherer, beide nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs, zusammenstellen:

	v. L.		S.	Von v. L. nach C = 75,12 umgerechnet.
Kohlenstoff	50,65	—	50,65	49,777
Wasserstoff	6,36	6,39	6,77	6,360
Stickstoff	17,14	—	17,94	17,140
Sauerstoff, Schwefel	25,85	—	24,74	26,723

Zur Bestimmung des Schwefelgehalts wurden die Haare mit kaltem Wasser rein gewaschen, aber nicht mit Aether und Alkohol behandelt, die auf den Schwefelgehalt einwirken, mit Königswasser bis zur völligen Zerstörung gekocht, wozu oft ein mehrere Tage lang fortgesetztes Kochen erforderlich war, und aus der dadurch erhaltenen sehr sauren Masse die Schwefelsäure durch Chlorbarium niedergeschlagen. Dadurch wurde erhalten aus

Braunen Haaren	4,98	— 5,44	Proc.	Schwefel.
Schwarzen —	4,85	— 5,22	—	—
Rothen —	5,02	— —	—	—
Grauen —	4,63	— 4,95	—	—

also im Mittel = 5 Proc.

Nach der Ausfällung des schwefelsauren Baryts konnte durch kohlensäurefreies Ammoniak eine kleine Quantität von phosphorsaurer Baryterde niedergeschlagen werden, gewöhnlich immer verunreinigt durch phosphorsaures Eisenoxyd; aber die Quantität von Phosphor ist so geringe, dass sie keine wahrscheinliche Formel aufzustellen gestattet.

Wird hiernach die vorstehende Analyse berechnet (C = 75,12), so gibt sie folg. Resultat:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,777	53	49,695
Wasserstoff	6,390	82	6,386
Stickstoff	17,140	16	17,678
Sauerstoff	26,723	17	21,219
Schwefel		2	5,022

Umstände, über welche ich weiter unten Rechenschaft geben werde, veranlassen eine Auflösung der Formel in folgender Art:

1 At. Protein verbunden mit 2 At. Schwefel . . . . . $= 40C + 62H + 10N + 12O + 2S$

1 At. von einem als Bindemittel dienenden Körper . . . $= 13C + 20H + 6N + 5O$

$= 53C + 82H + 16N + 17O + 2S.$

Das Haar enthält, ausser Rückständen von der Hautausdünstung, welche durch Wasser weggenommen werden, verschiedene, seiner Zusammensetzung eigentlich nicht angehörige Stoffe, welche durch Aether und Alkohol ausgezogen werden. Diese sind: Margarin, Elain, freie Margarinsäure *) einen braunen, in Alkohol und in Wasser löslichen, extractähnlichen Körper, Kochsalz und milchsaures Ammoniak. Der Schwefelgehalt ist darin mit so geringem Vereinigungsstreben gebunden, dass schon Aether und Alkohol zu seiner

*) Ich halte es nicht für unwahrscheinlich, dass dieses Fett mit Chevreul's Stearerin und Elaerin verwandt sein könnte, mit denen aber eine Vergleichung kaum möglich ist, so lange die letzteren so wenig beschrieben sind. Es ist nothwendig erforderlich, dass der, welcher eine Vergleichung anstellt, gleichzeitig Versuche mit Wolle und mit Haaren macht.

Abscheidung beitragen, so dass deren Lösungen nach Schwefelwasserstoff riechen.

Wird das Haar, nachdem diese Körper durch Alkohol und Aether daraus ausgezogen worden sind, getrocknet, in Wasser gelegt und Chlorgas eingeleitet, so verändert es sich dadurch langsam; es verliert allmälig seine Farbe, und nach achttägiger durch gelinde Wärme unterstützter Einwirkung von Chlorwasser, in dem stets Chlor im Ueberschuss erhalten wird, ist es vollkommen ausgebleicht, ohne dass es seine Form verloren hat. Die Flüssigkeit wird abfiltrirt, das Haar durch Auswaschen völlig von freier Säure befreit und dann getrocknet. Es ist nun chlorigsaures Protein und besitzt dessen Geruch nach chloriger Säure, den es wochenlang behält. Menschenhaare und Pferdehaare gaben ganz dieselbe Verbindung, welche durch die Analyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	48,40	40	48,313
Wasserstoff	6,08	62	6,220
Stickstoff	14,09	10	14,232
Sauerstoff	18,82	12	19,294
Chlorige Säure	12,61	1	11,941

$= C^{40} H^{62} N^{10} O^{12} + \ddot{Cl}$. Um die Richtigkeit davon noch weiter zu prüfen, wurde diese Verbindung in Ammoniak aufgelöst, wobei sich ein wenig Stickgas entwickelte. Die Lösung wurde concentrirt, und der Salmiak durch Alkohol daraus abgeschieden. Der mit Alkohol gewaschene Rückstand wurde bei + 120° getrocknet, und gab dann durch die Analyse (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	51,70	40	52,014
Wasserstoff	6,67	62	6,697
Stickstoff	15,07	10	15,323
Sauerstoff	26,56	15	25,966.

Es ist also Trioxyprotein, aber in sofern von dem, welches aus Protein, Albumin, u. s. w. erhalten wird, verschieden, dass das letztere, wie wir S. 598 gesehen haben, 1 Atom Wasser gebunden enthält, dessen Vorhandensein sich deutlich daraus erkennen lässt, dass sich die Hälfte davon durch Basen daraus austreiben lässt. Hieraus scheint es also klar zu sein, dass das Haar Protein enthält.

Die von dem chlorigsauren Protein abgegossene Flüssigkeit enthält, ausser ein wenig chlorigsaurem Protein, Zerstörungsproducte von dem angenommenen Bindemittel, aus deren Untersuchung kein bestimmtes Resultat zu gewinnen war.

Wird von Fett befreites Haar in kaustischem Kali aufgelöst, so entwickelt sich Ammoniak, und man erhält eine gelbe Flüssigkeit, aus der sich beim Sättigen mit Essigsäure Protein abscheidet, welches analysirt und seiner Zusammensetzung nach damit übereinstimmend gefunden wurde. Aber schon Scherer zeigte, dass man bei dieser Gelegenheit neben dem Protein noch ein anderes Product bekommt, und v. Laer hat auch dieses dargestellt.

Man löst das von Fett befreite Haar in Kalilauge auf, verdünnt die Flüssigkeit und vermischt sie mit Essigsäure oder Salzsäure gerade bis zu dem Punkte, dass sie anfängt sauer zu reagiren, wodurch Protein niedergeschlagen wird. Wird

dann noch mehr Säure hinzugesetzt, so schlägt sich ein anderer Körper nieder, der mit einiger Vorsicht stets von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann. Dieser gab nach v. Laer mit der von Scherer verglichenen Analyse:

	v. L.	S.	
Kohlenstoff	53,44	53,52	53,54
Wasserstoff	7,04	7,17	6,95
Stickstoff	14,51	14,80	—
Sauerstoff	25,01	24,51	—

Wird die Zusammensetzung dieses Körpers berechnet, so zeigt es sich, dass er zusammengesetzt ist aus 1 Atom Protein und 2 Atomen Sauerstoff, dass er also ein *Bioxyprotein* ist. Folgende nach C = 75,12 berechneten Zahlen weisen das Verhältniss aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,73	40	52,931
Wasserstoff	7,04	62	6,814
Stickstoff	14,51	10	15,593
Sauerstoff	25,72	14	24,662

$= C^{40} H^{62} N^{10} O^{15}$. Das Bioxyprotein hat folgende Eigenschaften: Wohl ausgewaschen und noch feucht ist es hellgelb, wird aber dunkler beim Trocknen zu einer zusammengebackenen, schwarzen, harzähnlichen Masse, welche ein dunkel bernsteingelbes Pulver gibt. Beim Erhitzen bläht es sich stark auf, riecht nach angebranntem Horn und lässt Kohle zurück, die nicht leicht zu verbrennen ist. Es ist unlöslich in kaltem Wasser. Durch siedendes wird es verändert, das Wasser färbt sich gelb, und das Ungelöste befestigt sich wie eine klebende Masse an dem Glase. In Alkohol ist es unlöslich. Es löst sich in kalter,

concentrirter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser wieder niedergeschlagen. In diesen Lösungen bewirken Niederschläge: Blutlaugensalz, Gerbsäure, Gallussäure mit Kali, und essigsaures Bleioxyd. Von Salpetersäure färbt es sich gelb, und durch Kochen wird die Flüssigkeit orangegelb. Es löst sich in Kali, Natron und Ammoniak und wird daraus durch verdünnte Säuren niedergeschlagen.

v. Laer bemerkt, dass man in Folge der Bereitungsmethode vermuthen könnte, dass es Protein eingemengt enthalte; aber dies kann nicht der Fall sein, weil sich das Protein, nachdem es mit einer Säure aus der Lösung in Alkali ausgefällt worden ist, die man so zugesetzt hat, dass die Flüssigkeit dadurch gerade gesättigt wurde, in der Säure, welche darüber hinaus hinzukommt, wieder auflöst. Dies wird dagegen niedergeschlagen, wenn man die Säurequantität in der Flüssigkeit vermehrt.

Er erklärt die Bildung dieses Körpers auf die Weise, dass das Kali bei der Einwirkung auf die Verbindung von Schwefel mit Protein seinen Sauerstoff gegen Schwefel auswechselt, dass sich der Sauerstoff mit dem Protein vereinigt, und dass also $\acute{K}$ und Bioxyprotein gebildet werden. Diese Auswechslung geschieht niemals vollständig. Ist die Kalilösung sehr verdünnt, so bildet sich Schwefelkalium und wahrscheinlich dithionigsaures Kali, wie gewöhnlich, man erhält dann das reinste Protein in der Lösung und wenig von dem Bioxyprotein. Ist die Kalilösung dagegen concentrirter, so erhält man mehr von dem letzteren und weniger von dem ersteren.

Löst man fettfreies Haar in einer Lauge von kaustischem Kali und fällt aus der Lösung das Protein genau mit Salzsäure aus, filtrirt und leitet Chlor in die Flüssigkeit, welche nun Bioxyprotein enthält, so schlägt sich zuerst chlorigsaures Protein nieder, welches abfiltrirt werden kann, und darauf fällt eine Verbindung von anderer Zusammensetzung nieder. Eine scharfe Grenze zwischen der Ausfällung dieser Körper gibt es zwar nicht, aber wenn man den ersten Niederschlag etwas spät abfiltrirt, so dass er etwas von dem letzteren enthält, so besitzt das, was nachher durch mehr Chlor gebildet wird, eine constante Zusammensetzung, und es ist eine Verbindung von chloriger Säure mit einem in Rücksicht auf die Zusammensetzung veränderten Protein. Nach drei mit diesem Körper angestellten Analysen scheint er zusammengesetzt zu sein aus $C^{40}H^{62}N^{8}O^{17}+\ddot{C}l$. Er enthält also 2 Atome Stickstoff weniger und 5 Atome Sauerstoff mehr als das Protein. Hat auch wohl das supponirte Bindemittel Theil an der Bildung dieses Körpers? Es muss dasselbe bei diesen Metamorphosen wohl eine Rolle spielen.

Diese neue chlorigsaure Verbindung ist eine weissgelbe, nach dem Trocknen halb durchscheinende Masse, die sehr lange nach chloriger Säure riecht. In feuchtem Zustande schmilzt sie bei + 35°, wie chlorigsaurer Leim. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser; in siedendem Wasser wird eine weisse klebende Masse abgeschieden, die sich in Essigsäure auflöst. Die chlorigsaure Verbindung löst sich bei + 30° fast vollständig in verdünntem Alkohol und ohne Rückstand in was-

serfreiem. Sie ist löslich in Kali und in Ammoniak, und wird daraus durch verdünnte Schwefelsäure unverändert wieder gefällt. Sie löst sich in Salpetersäure ohne Färbung auf. Die Lösung wird durch Blutlauge blutroth, aber nicht gefällt.

Nach diesen Versuchen macht sich v. Laer über die Zusammensetzung der Haare die Vorstellung, dass sie aus Fäden oder Fasern bestehen, die aus 1 Atom Protein und 2 Atomen Schwefel zusammengesetzt sind, und ungefähr so wie die Fleischfasern durch das Zellgewebe zu einem Ganzen durch ein Bindemittel zusammengehalten werden, dessen Zusammensetzung sich der der leimgebenden Gewebe nähert, und welche, wie oben angeführt wurde, durch $C^{13} H^{20} N^{6} O^{5}$ ausgedrückt wird, so dass es sich also von der Zusammensetzung des Leims $= C^{13} H^{20} N^{4} O^{5}$ um 1 Aequivalent Stickstoff mehr unterscheidet.

Diese Vorstellung ist allerdings nicht ohne Wahrscheinlichkeit, aber sie kann bei dem Zustande, worin sich jetzt noch unsere Kenntnisse befinden, für nichts anders als eine blosse Hypothese betrachtet werden.

Wenn dieser Körper existirt, so folgt aus den vorhergehenden Versuchen, dass er in Wasser, Alkohol, Aether und in verdünnten Säuren unlöslich ist, dass er bei der Auflösung in Kalihydrat zerstört wird und die Entwicklung von Ammoniak veranlasst, weil das Protein und Bioxyprotein, welche nachher aus der Lösung abgeschieden werden, ihren Stickstoffgehalt unverändert behalten.

Die Haare lassen nach ihrer Verbrennung Asche zurück, die von den Haaren verschiedener Per-

sonen verschieden ist, und nicht nach der F
derselben zu variiren scheint. Ein Theil
Asche ist in Wasser löslich und besteht
Kochsalz, schwefelsaurer Kalkerde und schw
saurer Talkerde. Der in Wasser unlösliche T
besteht aus schwefelsaurer und phosphor
Kalkerde, Eisenoxyd und ein wenig Kiesel
Die Variationen darin stellen sich durch folg
tabellarische Uebersicht heraus.

	Asche in Procenten	Lösliche Stoffe	Eisenoxyd	[illegible]
Braunes Haar enthielt	0,54	0,47	0,058	[illegible]
	1,10	0,51	0,390	[illegible]
	0,32	—	—	—
Schwarzes Haar enthielt	1,02	0,29	0,214	[illegible]
	1,15	—	—	[illegible]
Rothes Haar enthielt	1,30	0,93	0,170	[illegible]
	0,54	0,27	0,270	[illegible]
	1,85	—	—	—
Graues Haar enthielt	1,00	0,27	0,232	[illegible]
	0,75	—	—	—

Es glückte nicht, besondere Stoffe zu f
welche die verschiedene Farbe der Haare b
gen. Die gefärbten Oele, welche Vauqu
gefunden zu haben angab, nämlich ein roth
rothen Haaren und ein graugrünes in schw
konnte v. Laer nicht daraus erhalten. W
Aether noch Alkohol, selbst nicht Sieden in
pin's Digestor, nehmen dem Haar seine F
Hängt die verschiedene Farbe des Haars vo
nem besonderen Farbstoff ab, so ist dessen Q
tität zu geringe, um durch Reagentien hervo
gen zu werden.

Das Verhalten des Haares zu siedendem Was
ser ist auf keine Weise dem der proteinartigen
Körper ähnlich. Lange Zeit und mehrere Male

mit neuem Wasser gekocht, löst sich allerdings etwas daraus auf, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und die ersten Portionen Wasser, womit man es auskocht, nehmen eine gelbe Farbe an und geben Niederschläge mit Gerbsäure und mit essigsaurem Bleioxyd; aber das Haar behält seine Farbe, wird spröder und scheint geschwunden zu sein; dasjenige, was das Wasser auflöst, ist sehr gering im Verhältniss zu dem Gewicht des angewandten Haars. v. Haer kochte Haare, welche in einem offenen Gefässe schon mehrere Male ausgekocht worden waren, in Papins Digestor bei $8\frac{1}{2}$ Atmosphären-Druck, dreimal nach einander mit neuem Wasser und jedes Mal 16 Stunden lang; aber nach dieser Behandlung hatten sie noch ihre Form behalten, wiewohl sie dünner und spröder geworden waren. Das davon abgegossene Wasser hatte eine hellrothe Farbe und war gemengt mit einem grauen Bodensatz von losgeriebenen Theilen. Beim Filtriren und Verdunsten liess es einen rothen extractähnlichen Körper zurück, der nicht fest und hart erhalten werden konnte. Alkohol löste ihn mit Zurücklassung eines grauen Pulvers auf. Die Alkohollösung liess beim Verdunsten ein rothbraunes Extract zurück, welches einen beissenden, scharfen und bitteren Geschmack hatte, sich in Wasser, aber nicht in Aether löste, und welches nur wenig durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt wurde. Salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak gab damit einen chocoladebraunen Niederschlag, der sich durch Kochen nicht schwärzte.

Das in Alkohol ungelöst gebliebene graue Pulver löste sich in Wasser, reagirte sauer, fällte

salpetersaures Silberoxyd ohne Reduction von Silber, salpetersaure Baryterde und essig- Bleioxyd. Der Niederschlag mit Silber löste in Ammoniak mit brauner Farbe. Salpeter- gibt damit Xanthoproteinsäure und Oxalsäure. löste sich in Kali mit Entwicklung von Amm- und war nicht löslich in kaustischem Amm-

Diese Stoffe sind Producte der Metamor- des Haars, aber die angeführten Verhältnisse sen deutlich aus, dass sie nicht dieselben welche durch Kochen der proteinartigen oder der leimgebenden Gewebe entstehen.

Wird dagegen das Haar lange Zeit mit säure gekocht, so löst es sich allmälig auf, wird dabei Salmiak gebildet und die Flüssig- färbt sich nach und nach immer brauner, sich Humin und Huminsäure absetzen, ganz wie es Mulder mit dem Fibrin und Alb- gefunden hat.

Wird es in einer Retorte mit Schwefelsäure, die vorher mit der vierfachen Menge Wasser verdünnt worden ist, gekocht, so löst es auf unter Bildung von sehr wenig Humin, ches ungelöst bleibt. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält schwefelsaures Ammoniak und Product der Metamorphose des Haars, welche, nebst den vorhin angeführten, v. Laer genauer zu unter- suchen beabsichtigt.

Salpetersäure verwandelt das Haar zuerst in Xanthoproteinsäure, löst bei längerer Einwirkung diese auf und gibt eine braunrothe Flüssigkeit, welche Schwefelsäure, Zuckersäure und Oxalsäure enthält.

Von verdünnter Essigsäure wird das Haar im Sieden wenig verändert. Concentrirte Essigsäure wird dadurch gelb; löst indessen nicht viel auf, aber das Haar wird spröde.

Harn.

Lehmann*) hat den Anfang einer ausführlichen Arbeit über den Harn, unter verschiedenen ungleichen Verhältnissen, im gesunden und im Krankheitszustande, mitgetheilt. Diese Arbeit verspricht von grosser sowohl chemischer als auch physiologischer Wichtigkeit zu werden, und sie verdiente einen specielleren Auszug, als ich darüber in diesem schon hinreichend langen Jahresberichte machen kann.

Der Gang davon ist folgender: Er zeigt, dass der Harn eine gewisse Neigung zur freiwilligen Zerstörung hat, die mit der Bildung von Ammoniak auf Kosten des Harnstoffs beginnt, wodurch die freie Säure des Harns allmälig gesättigt wird, bis derselbe zuletzt alkalisch wird, worauf die Veränderung schneller fortschreitet. Je concentrirter der Harn ist, desto länger widersteht er dieser Veränderung, so dass der Morgen-Harn 4 bis 5 Tage lang stehen kann, ehe die Säure neutralisirt wird, während dagegen der wasserhaltige Harn, welcher zu gewissen Zeiten am Tage abgeht, oder der mit einer gleichen Volumenmenge Wassers verdünnte Morgen-Harn schon innerhalb eines Tags neutral oder selbst alkalisch werden kann. Diese Veränderung wird theils durch den Schleim der Harnblase bestimmt, insbesondere aber durch den Körper, welcher dem Harn seine gelbe Farbe ertheilt, welcher in Was-

*) Journ. f. pr. Ch. XXVI, XXVII, 257.

ser, Alkohol und in Aether löslich ist und welcher nicht mit den färbenden Körpern verwechselt werden darf, von denen die Lithensäure (Harnsäure) in Krankheiten häufig begleitet wird. Die Verwandlung des Harns scheint nicht sogleich zu beginnen, sondern es verstreicht erst einige Zeit, ehe die Bildung von Ammoniak anfängt, während welcher Zeit man findet, dass ungefähr dieselbe Quantität von kohlensaurem Natron erforderlich ist, um eine von dem Harn genommene Portion vollkommen neutral zu machen. Nachdem aber die Bildung von Ammoniak einmal begonnen hat, so dauert es nicht lange Zeit, bis die Säure dadurch gesättigt worden ist und Ammoniak frei wird.

Wärme übt denselben Einfluss aus, wie jene längere Zeit; es kann aber ein etwas saturirter frischer Harn verdunstet werden, ohne dass er eine besondere Veränderung erleidet, wenn dies zwischen + 90° und + 100° geschieht und rasch bewirkt wird. Lehmann schreibt vor, dass dies in einer weiten tubulirten Retorte in einem nahe bei + 100° erhaltenen Bade geschehen soll, während man mittelst eines Saugapparats einen Strom von wasserfreier Luft durch die Retorte treibt, durch welchen die Dämpfe fortwährend weggeführt werden. Die Erfahrung hat ausgewiesen, dass der Harn auch von krankhafter Beschaffenheit auf diese Weise concentrirt werden kann. Ist er schon vorher alkalisch, so muss das freie Alkali darin zuerst gesättigt und ein kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure zugesetzt werden, aber dies muss so geschehen, dass man weiss wie viel Schwefelsäure man verwandt hat.

Bei der Analyse des Harns und überhaupt der der Auflösungen von organischen Stoffen, kann man nicht wie bei Mineral-Analysen, den einen Bestandtheil nach dem anderen in einerlei Probe aufsuchen und der Quantität nach bestimmen, sondern man muss die Probe in mehrere Theile vertheilen und jeden Theil, einen nach dem andern den zur Bestimmung von einem Bestandtheil anwenoder auch von zwei und zuweilen noch von mehreren, wenn es die Beschaffenheit der Operation gestattet.

Die Abscheidung und Bestimmung des *Harnstoffs* geschieht nach folgender Methode: Der Harn wird verdunstet bis auf $\frac{1}{9}$ oder höchstens $\frac{1}{7}$ Rückstand, der warme Syrup wird in die vierfache Gewichtsmenge 93 procentigen Alkohols gegossen, mit dem man auch alles in Alkohol Lösliche aus der Retorte auswäscht. Den Alkohol lässt man wenigstens eine Stunde lang mit dem Ungelösten in Berührung. Dann wird die klare Lösung abgegossen und das Ungelöste mit Alkohol von derselben Stärke abgewaschen, so lange derselbe noch etwas aus dem Rückstande auszieht, womit er sich färbt. Die Alkohollösung wird bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdunstet und dann, während das Gefäss mit eiskaltem Wasser umgeben ist, mit von salpetriger Säure freier Salpetersäure von 1,322 specif. Gewicht in kleinen Portionen nach einander vermischt, bis das anderthalbfache Volum der Lösung davon hinzugekommen ist. Man lässt das Gefäss in dem kalten Wasser stehen. Der salpetersaure Harnstoff setzt sich dann so vollkommen aus der sauren Flüssigkeit ab, dass das, was davon aufge-

löst bleibt, nur eine unbedeutende Spur ausmacht. Das abgesetzte Salz ist noch gefärbt; es wird auf ein Filtrum genommen und, wenn die saure Flüssigkeit davon abgetropft ist, zwischen Löschpapier ausgepresst, worauf man das braune Salz in ein Glas schüttet, und das, was davon auf dem Filtrum hängen bleibt, mit lauwarmem Wasser davon abwäscht, was man zur Auflösung der Masse in das Glas abfliessen lässt, so dass man eine gesättigte lauwarme Auflösung erhält, die man mit ihrer halben Volummenge Salpetersäure von 1,322 vermischt, dann abkühlt und in Ruhe lässt. Der salpetersaure Harnstoff schiesst nun farblos daraus an. Das Färbende ist dadurch theils weiter zerstört worden, theils schwimmt es in ungelöster Form in der Säure, mit der dasselbe abgegossen werden kann, worauf man die Krystalle auf ein Filtrum nimmt, nach dem Abtropfen auspresst und trocknet. Nach dem Gewicht des salpetersauren Salzes wird das Gewicht des Harnstoffs berechnet. Lehmann hat, wie schon Prout, gefunden, dass es 52,93 Procent Harnstoff enthält, was mit der Berechnung nach $C^2 H^8 N^4 O^2 + \ddot{\ddot{N}}$ wohl übereinstimmt. Aber Regnault, welcher dieses Salz durch Verbrennung analysirte (Jahresb. 1840, S. 694), fand darin ausserdem 1 Atom Wasser, wonach es nicht mehr als 48,854 Proc. wasserfreien Harnstoff enthalten kann, ein Umstand, den ich einer zukünftigen vollständigeren Ausmittelung anheimstelle.

Lehmann fand bei einer Reihe von Prüfungen, dass sich $3\frac{1}{2}$ Proc. Harnstoff in einer Lösung recht wohl entdecken lässt, wenn man die Flüssigkeit mit ihrer doppelten Volummenge Sal-

petersäure von 1,322 specif. Gewicht mischt und das Gemenge 24 Stunden lang in Ruhe stehen lässt. Mit $1\frac{1}{8}$ Proc. bekommt man auf diese Weise keine Krystalle von salpetersaurem Harnstoff; lässt man aber das Gemenge auf einem Uhrglase freiwillig verdunsten, so sieht man schon nach 24 Stunden, dass sich Schuppen von diesem Salz an den Rändern der Flüssigkeit bilden. Die *Lithénsäure* (Harnsäure) erhält man aus demselben verdunsteten Harn, welcher zum Ausziehen des Harnstoffs gedient hat, wenn man das, was der Alkohol ungelöst zurückgelassen hat, in Salzsäure auflöst, wobei der Schleim der Harnblase und die Lithénsäure zurückbleiben. Eine Lösung von Kalihydrat löst die Säure auf und lässt den grössten Theil von dem Schleim ungelöst. Aus der Lösung in Kali wird die Säure am besten durch Essigsäure niedergeschlagen, in deren Ueberschuss der mit aufgelöste Theil von dem Schleim aufgelöst bleibt. Man kann die Säure auch durch eine Lösung von Ammoniak niederschlagen, die man im Ueberschuss zusetzt, worauf man von dem Gemenge den grössten Theil von überschüssigem Ammoniak abdunsten lässt. Das Ausgefällte ist zweifach lithénsaures Ammoniumoxyd, aus dem nach Lehmann's Analyse nach dem Trocknen bei $+ 100^{0}$ das Wasser weggegangen ist, womit das zweite Atom der Säure darin verbunden ist. Dieses Salz wird, ehe man es trocknet, durch Waschen mit verdünnter Essigsäure von der Mutterlauge befreit.

Die Mutterlauge wird eingetrocknet und der Rückstand mit Wasser übergossen, ohne sie damit umzurühren, wobei der Theil von dem Schleim

zurückbleibt, der von dem Kali aufgelöst worden war.

Die *Milchsäure*, auf deren genaue Bestimmung bei thierischen Analysen Lehmann mit Recht grossen Werth legt, stellt er aus dem Harn auf folgende Weise dar: Verdunsteter Harn wird mit Alkohol vermischt, wie oben angeführt wurde. Das in Alkohol Ungelöste enthält noch Milchsäure in einer in Alkohol unlöslichen Verbindung. Die freie Säure in diesem Rückstande wird mit kohlensaurem Ammoniak gesättigt, dann verdunstet und mit Alkohol behandelt, welcher nun milchsaures Ammoniak daraus auszieht, dessen Lösung mit der ersteren Alkohollösung zusammengegossen wird, worauf man den Alkohol daraus im Wasserbade ganz abdunstet. Dann wird der Rückstand in Wasser aufgelöst und die Lösung mit kohlensaurem Zinkoxyd digerirt, um die freie Milchsäure darin zu sättigen, und darauf mit einer hinreichenden Menge essigsauren Zinkoxyds vermischt, um den ganzen Gehalt an Milchsäure an Zinkoxyd zu binden. Dann wird die Flüssigkeit eingetrocknet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher nun alle anderen Stoffe auflöst und das milchsaure Zinkoxyd, welches darin ganz unlöslich ist, zurücklässt. Aber dasselbe hält doch etwas von den organischen Bestandtheilen der Lösung chemisch gebunden zurück, was zerstört werden kann, wenn man das Zinksalz im Oelbade bis zu + 200° erhitzt, in welcher Temperatur das milchsaure Zinkoxyd nicht zerstört wird. Es wird dann in Wasser aufgelöst und im Sieden mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen. Das kohlensaure Zinkoxyd ist aber

auch noch nicht völlig frei von organischen Stoffen, und es muss daher, um sicher einen Verlust bei seinem Glühen zu vermeiden, in Folge einer Reduction von Zink, mit ein Paar Tropfen Salpetersäure vermischt werden, die bei dem Glühen Sauerstoff an die organischen Ueberbleibsel abgibt. Aus dem Gewicht des Zinkoxydes findet man dann die Quantität von Milchsäure, welche dasselbe gesättigt hatte.

Aber es ist nicht genug zu wissen, wie viel Milchsäure gefunden worden ist, sondern man muss auch wissen, wie viel davon frei vorhanden war, und dazu hat Lehmann folgende Methode gefunden: der Harn, welcher untersucht werden soll, wird in zwei gleiche Theile getheilt. Der eine Theil davon wird mit Salzsäure sauer gemacht und mit Chlorbarium ausgefällt. Der Niederschlag ist schwefelsaure Baryterde, die nach dem Abwaschen mit Salzsäure und darauf mit verdünnter Schwefelsäure behandelt wird, um sie von den sie begleitenden organischen Stoffen zu befreien, ehe man sie glüht. Dadurch wird der Gehalt an Schwefelsäure bekannt.

Der andere Theil wird mit frisch gefälltem und noch feuchtem kohlensaurem Baryt digerirt, bis er neutral geworden ist. Dadurch wird milchsaure Baryterde gebildet, die wiederum schwefelsauren Baryt niederschlägt, so dass sich die Milchsäure, nachdem die Flüssigkeit neutral geworden ist, mit der von der Schwefelsäure hergegebenen Base vereinigt hat, Aequivalant für Aequivalent. Die Flüssigkeit ist also frei von Baryt. Sie wird dann mit Salzsäure sauer gemacht und durch Chlorbarium ausgefällt, wodurch sich der Rest von

Schwefelsäure niederschlägt, der mit dem zuerst bestimmten Gehalt verglichen werden kann. Das was nun weniger erhalten worden ist, verhält sich zu dem Gewicht von freier Milchsäure, wie das Gewicht von 1 Atom Schwefelsäure zu 1 Atom Milchsäure. Es ist klar, dass diese Methode nur in solchen Fällen angewandt werden kann, wo die Anzahl von Schwefelsäure-Atomen die der freien Milchsäure um vieles übersteigt.

Der Harn enthält häufiger Albumin, als man glaubt, aber die Quantität davon ist gewöhnlich zu gering, als dass sie durch Salpetersäure niedergeschlagen würde. Er vermischt den Harn mit Salpetersäure und kocht, wodurch das Albumin nebst Schleim daraus niedergeschlagen wird. Der Niederschlag wird zuerst mit Essigsäure behandelt, welche Albumin und ein wenig Schleim auflöst, und aus dieser Lösung wird das Albumin durch kohlensaures Ammoniak gefällt, so dass es dann seiner Quantität nach bestimmt werden kann.

Die unorganischen Bestandtheile des Harns werden so bestimmt, dass man den Harn vor der Verdunstung mit Salpetersäure mengt, den zurückgebliebenen Syrup mit einer neuen Portion Säure vermischt und kocht, und dieses bis zur Zerstörung der organischen Stoffe wiederholt, worauf die Masse bis zum Glühen erhitzt wird. Auf diese Weise werden aber die Ammoniaksalze zerstört und das Chlor der Chlorverbindung einem grossen Theil nach weggeführt, so dass diese nachher besonders bestimmt werden müssen.

Lehmann hat mit seinem Harn Analysen angestellt, indem er ihn 12 Tage lang bei gewöhn-

licher Lebensweise jeden Tag sammelte und wog. Die tägliche Quantität variirte zwischen 712 und 1448 Grammen, und das specif. Gewicht zwischen 1,0156 und 1,0294, ohne dass sich dadurch ein bestimmtes Verhältniss zu der Quantität des abgegangenen Harns herausstellte. Doch traf bei diesen Prüfungen das Maximum im Abgange sehr nahe mit dem Minimum im specif. Gewicht zusammen. Beim Minimum im specif. Gewicht betrug der feste Rückstand des Harns 5,5932 und bei dem Maximum 8,0878 Procent. Das Maximum der festen Stoffe, welche täglich mit dem Harn weggehen, variirte zwischen 81,47 und 56,086 Grammen. Als Normal-Mittelzahl nimmt er für das specif. Gewicht = 1,022 und für den procentischen Gehalt an festen Stoffen = 6,5825 an; von den letzteren sind 2,934 bis 3,289 Harnstoff, 0,1089 Lithénsäure, 0,152 freie Milchsäure, und 0,120 mit Basen verbundene Milchsäure.

Das Verhältniss zwischen diesen Stoffen auf 100 Theile des bei der Verdunstung des Harns zurückbleibenden Rückstandes ist: 46,23 Procent Harnstoff, 1,710 Lithénsäure, 2,3205 freie und 1,702 an Basen gebundene Milchsäure.

Die Mittelquantität im täglichen Abgange, so wie sie aus den Bestimmungen von 12 Tagen folgt, ist gewesen: 989,95 Grammen Wasser und 67,82 Grm. feste Bestandtheile, worin 32,498 Grm. Harnstoff, 1,183 Grm. Lithénsäure, 1,462 Grm. freie und 1,162 Grm. gebundene Milchsäure waren.

Lehmann hat die Einzelheiten von drei seiner Harnanalysen mitgetheilt, wobei zwischen

dem Abgange einer jeden Harnportion 5 Tage verstrichen waren. Die Resultate sind:

	100 Theile		
Wasser	93,4002	93,7682	93,2019
Harnstoff	3,2914	3,1450	3,2909
Lithénsäure	0,1073	0,1021	0,1098
Freie Milchsäure	0,1551	0,1496	0,1513
Milchsaure Salze	0,1066	0,1897	0,1732
Schleim	0,0101	0,0112	0,0110
Kochsalz und Salmiak	0,3602	0,3646	0,3712
Schwefelsaure Alkalien	0,7289	0,7314	0,7321
Phosphorsaures Natron	0,3666	0,3765	0,3989
Phosphorsaure Kalkerde u. Talkerde	0,1187	0,1132	0,1108
Wasserextract	0,0591	0,0621	0,0632
Alkoholextract	0,9871	1,0059	1,0872

Da diese wahrscheinlich die genaueste und zuverlässigste Analyse ist, die wir bis jetzt von gesundem Harn haben, so ist es für mich ganz befriedigend, dass die Analyse, welche ich schon vor 34 Jahren anstellte*), den hier angeführten Zahlen so nahe kommt, dass mehrere darin völlig übereinstimmen, und andere nicht einmal um so viel abweichen, als eine Folge von zufälligen Variationen dieser Flüssigkeit sein kann. Dies ist in der That mehr, als ich bei einer Vergleichung der zweckmässigeren Methoden, welche Lehmann zu seinen Bestimmungen anwandte, mit denen, welche damals der Wissenschaft zu Gebote standen, zu hoffen wagte.

Nach dieser Untersuchung unternahm Lehmann eine höchst interessante Fortsetzung derselben auf die Weise, dass er sich ein Paar Wo-

*) Afhandl. i Fysik, Kemi och Mineralog. III, 97.

chen lang einer solchen Lebensweise unterwarf, dass er nichts anderes als eine rein animalische Kost und Wasser als Getränk verzehrte, und dass er während dieser Periode den Harn mit derselben Genauigkeit untersuchte. Darauf unterzog er sich eine Zeitlang einer rein vegetabilischen Diät, indem er nichts anderes verzehrte als Pflanzenstoffe. Während dieser beiden Perioden befand er sich vollkommen gleich wohl. Und in einer dritten Diät wurde von ihm nichts Stickstoffhaltiges genossen: die tägliche Nahrung bestand in 400 Grammen von einem Gemenge aus Zucker, Stärke, Gummi und 125 Grm. Mandelöl. Dies war eine Hungerkur, die, ungeachtet die tägliche Nahrung 53 Grammen Kohlenstoff mehr enthielt, wie die während der vorhergehenden Diäten, doch nicht ohne deutlich stattfindendes Unwohlsein länger als 3 Tage lang fortgesetzt werden konnte, die mit einem steten Gefühl von Hunger begleitet waren. Der Harn war rothbraun und wenig sauer, und er wurde schon nach 36 Stunden, und in einer Temperatur von $+14^0$ bis $+18^0$, deutlich alkalisch.

Ich stelle hier eine Harnanalyse von einer jeden dieser Lebensweisen zusammen:

	Kost		
	animalische	vegetabilische	stickstofffreie
Wasser	90,932	93,492	96,511
Harnstoff	5,379	2,569	1,108
Lithensäure	0,141	0,098	0,054
Milchsäure	0,228	0,135	0,511
Milchsaure Salze . .	0,167	0,206	
Wasserextract . . .	0,082	0,334	0,276
Alkoholextract	0,450	1,577	0,878

	Kost		
	animalische	vegetabilische	stickstofffreie
Schleim	0,009	0,010	0,01[illegible]
Kochsalz und Salmiak	0,537	0,371	0,11[illegible]
Schwefelsaure Salze .	1,151	0,723	0,2[illegible]
Phosphorsaure Salze .	0,552	0,374	0,24[illegible]
Phosphorsaure Erden	0,372	0,111	0,0[illegible]

Der tägliche Abgang während der verschiedenen Arten von Kost war in Grammen folgende:

Kost	Harn-Rückstand	Harnstoff	Lithénsäure	Milchsäure und deren Salze	Extractiv-Stoffe
Gemengte	67,82	32,498	1,183	2,725	10,4[illegible]
Nur animalische . . .	87,44	53,198	1,478	2,167	5,1[illegible]
Nur vegetabilische .	59,24	22,481	1,021	2,669	16,4[illegible]
Stickstofffreie . . .	41,68	15,408	0,735	5,276	11,[illegible]

Je mehr die Probabilitäts-Physiologie in Mode kommt, desto grösseren Dank ist man denen schuldig, die auf der sichereren aber mühsamen Bahn der wahren Wissenschaft bleiben.

Harnstoff.

In Bezug auf eine Beobachtung von Hagen, dass der Harnstoff Salzsäuregas condensirt, hat Erdmann*) dieselbe verfolgt und gefunden, dass trockner Harnstoff wasserfreies Salzsäuregas absorbirt, wodurch er sich erwärmt und zu einer blassgelben, öläbnlichen Masse schmilzt, welche, wenn man sie unter fortgesetztem Zuleiten des Gases in gelinder äusserer Wärme so lange geschmolzen erhält, als sie noch Gas absorbirt, und dann den Ueberschuss von dem Gas durch wasserfreie atmosphärische Luft wegführt, nach dem Erkalten eine strahlenförmig blättrige, krystalli-

*) Journ. f. pract. Ch. XXV, 506.

irte Masse zurücklässt, die 37,5 Proc. Salzsäure und 63,5 Proc. Harnstoff enthält, entsprechend der Formel $C^2 H^2 N^2 O^2 + N H^4 Cl$. Sie zieht Feuchtigkeit aus der Luft an und gibt dann Salzsäure ab. Von Wasser wird sie in Harnstoff und in Salzsäure zersetzt. Von wasserfreiem Alkohol wird sie aufgelöst, aber es schiesst nichts daraus an, auch wenn man den Alkohol warm und in geringer Menge anwendet. Eine Verdunstung des Alkohols im luftleeren Raume wurde nicht versucht.

Dieselbe Verbindung ist auch von Pelouze *) erhalten worden, der sie eben so zusammengesetzt fand, wie Erdmann. Pelouze hat ausserdem den Harnstoff betreffende Beobachtungen mitgetheilt, welche einige darüber gemachte Angaben widerlegen. Cap und Henry haben angegeben (Jahresb. 1840, S. 690), dass der Harnstoff mit Milchsäure, Hippursäure und mit Lithénsäure krystallisirende Verbindungen eingehe. Pelouze hat dieselben hervorzubringen gesucht, aber er hat mit keiner von diesen Säuren eine Verbindung erhalten können. Er hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dass das, was jene Chemiker als Krystalle von diesen Salzen beschrieben haben, nichts anderes als Krystalle von freiem Harnstoff gewesen seien. Er hat gefunden, dass wenn man Harnstoff mit Salzen mengt, die Krystallwasser enthalten, dies von dem Harnstoff weggenommen wird, so dass er sich darin auflöst. Mit krystallisirtem schwefelsauren Natron erhält

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 65.

man einen Brei von wasserfreiem Glaubersalz mit einer concentrirten Lösung von Harnstoff.

Salpetersaurer Harnstoff entwickelt bei + 140° ein Gemenge von 2 Vol. Kohlensäuregas und 1 Vol. Stickoxydulgas, während salpetersaures Ammoniak und freier Harnstoff zurückbleiben. Bei höherer Temperatur wird auch dieses Gemenge zersetzt: das salpetersaure Ammoniak auf seine Weise, und der Harnstoff in Kohlensäure und Ammoniak, ohne dass dabei Cyanursäure entsteht, wovon wohl das aus dem salpetersauren Salz gebildete Wasser die Ursache ist. In der Masse werden kleine glänzende Schuppen von einer Säure gebildet, welche der Benzoësäure ähnlich ist, und sich schwer in Wasser auflöst, so dass sie dadurch von dem salpetersauren Ammoniak und von dem Harnstoff geschieden werden kann. Pelouze hält es wahrscheinlich, dass sie aus $C^2 H^6 N^2 O^4$ bestehe. Beim Sieden mit Kalihydrat gibt sie langsam Ammoniak ab. Sie fällt Bleiessig und eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak. Bei der Sublimation verflüchtigt sie sich ohne Rückstand, und sie veranlasst dabei die Bildung von sauren Destillations-Producten.

Omichmyl-oxyd.

Scharling*) hat eines Körpers aus Harn erwähnt, der zwar schon früher beobachtet, aber nicht auf die Weise ausgezogen worden ist.

Er läst den Harn frieren, nimmt das Eis heraus, und schüttelt den dadurch concentrirten nicht gefrorenen Rückstand mit Aether, mit dem er ihn 24 Stunden lang stehen lässt, worauf der Aether ab- und neuer Aether wieder aufgegossen

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLII, 265.

wird. Dies wird so lange wiederholt, als der Aether noch etwas auszieht. Nach der Abdestillirung des Aethers und nach der Behandlung des erhaltenen Rückstandes mit Wasser, welches zuerst kalt und dann warm angewandt wird, bleibt der Körper zurück, welchen Scharling in der Vermuthung, dass er ein ungemengter Körper sei, *Omichmyloxyd* nennt, von *ὀμιχμα*, Harn.

Zur völligen Reinigung wird er in kaustischer Lauge aufgelöst, die Lösung einige Augenblicke lang gekocht und dann wieder mit Schwefelsäure ausgefällt, wodurch er sich in Gestalt von braunen Flocken niederschlägt, die gut ausgewaschen werden, worauf man sie in Aether auflöst, die Lösung filtrirt und mit einigen Tropfen Wasser versetzt verdunsten lässt. Der Rückstand schmilzt in Wasser, wie ein gelbbraunes Oel und erstarrt beim Erhalten, wie ein Harz. Er besitzt einen bibergeilartigen Geruch, der in der Wärme urinös wird. Er löst sich in Alkohol und die Lösung röthet Lackmuspapier. Beim starken Erhitzen entzündet er sich und brennt mit leuchtender Flamme, und mit Zurücklassung einer unbedeutenden Menge von Asche.

Das Omichmyloxyd gibt durch die Behandlung mit einem Gemenge von Salpetersäure und Salzsäure mehrere Metamorphosenproducte.

Chloromichmylharz wird bei einer rascheren Einwirkung gebildet. Es ist gelb, halb flüssig und enthält Chlor. Setzt man nachher die Einwirkung der Säure in einer Retorte fort, so destillirt mit der übergehenden Säure ein grüngelber, ölartiger Körper über, der nachher gelblich wird, und zuletzt, wenn die Masse concentrirter

geworden ist, entsteht eine rasche und stark-
wechselseitige Einwirkung. Die Masse bläht sich
auf und Retorte und Vorlage erfüllen sich mit ei-
nem gelben Schaum und einem weissen Rauch,
während in der Retorte eine poröse, kohlige
Kohle zurückbleibt.

Wird das in die Vorlage Uebergegangene mit
Wasser ausgekocht, so scheidet sich aus der Lö-
sung beim Erkalten eine kleine Menge von blät-
trigen Krystallen ab, die von einer eigenthüml-
ichen Säure ausgemacht werden, welche Schar-
ling *Chloromichmylsäure* nennt. Diese Säure
ist flüchtig und der Benzoësäure ähnlich. Sie
wurde in zu geringer Menge erhalten, um unter-
sucht werden zu können. Scharling glaubt,
dass sie dieselbe Säure sei, welche durch Destil-
lation des Rückstandes von verdunstetem Harn
mit Salpetersäure erhalten wird (Jahresb. 1843,
S. 567), und die er nun analysirt und zusammen-
gesetzt gefunden hat aus $C^{14}H^{10}Cl^{2}O^{4}$, d. h. $C^{14}H^{8}Cl^{2}O^{3} + \dot{H}$ oder Benzoësäure, worin 2 Atome
Wasserstoff durch 2 Atome Chlor ersetzt sind.

Den grüngelben, ölähnlichen Körper, welcher
gleichzeitig mit dieser Säure gebildet wird, nennt
er *Nitrochloromichmyl*. Er hat 1,5 specif. Gewicht
und einen durchdringenden Geruch, der die Au-
gen reizt. Er ist löslich in Alkohol, wird aber
dadurch zersetzt und die Lösung enthält salpetrig-
saures Aethyloxyd. Wird er mit Wasser gekocht,
so verwandelt er sich in Chloromichmylsäure, und
in der Flüssigkeit löst sich Salzsäure auf. Durch
Auflösen in Schwefelsäure und Destillation der
Lösung erhält man, ausser Wasser, Salzsäure
und ein wenig Chloromichmylsäure, einen öläh-

lichen Körper, das *Chloromichmyl*, der auch gebildet wird, wenn man Nitrochloromichmyl mit verdünnten Lösungen von kohlensaurem Kali und Natron behandelt.

Das Nitrochloromichmyl hat Eigenschaften einer gepaarten Salpetersäure und vereinigt sich mit kaustischen Alkalien zu schönen orangefarbenen Salzen. Es besteht nach Scharling's Vermuthung aus $C^{14}H^{8}Cl^{4}O^{2} + \ddot{N}$.

Das Chloromichmyl ist ein ölartiger indifferenter Körper, der unlöslich oder wenig löslich ist in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol. Beim gelinden Erhitzen gibt er Salzsäure und lässt einen harzähnlichen Körper zurück, welchen Scharling Omichmylharz nennt. Dieselbe Veränderung erleidet es, aber viel schwieriger, durch Kochen mit kohlensaurem Alkali. Mit Königswasser regenerirt er Nitrochloromichmyl und Chloromichmylsäure.

Im Uebrigen gibt Scharling an, dass er durch Destillation von Benzoësäure mit Königswasser eine Säure von derselben Zusammensetzung und Sättigungscapacität, wie die Chloromichmylsäure, erhalten habe, welche ausserdem auch mit Piria's Chlorosalicylsäure isomerisch ist.

Es ist klar, dass in allem diesem das Meiste noch unausgemittelt ist, aber es zeigt sich als ein sehr fruchtbarer Gegenstand für den, welcher darüber eine ausführliche Untersuchung vornehmen will.

Lithénsäure in Harn von Hornvieh.

Brucke *) hat bemerkt, dass während der Verdunstung des Harns von Hornvieh das Gefäss,

*) Journ. f. pract. Chem. XXV, 254.

worin die Verdunstung geschieht, auf der Innenseite einen dünnen, graulichen Ueberzug bekommt, der leicht übersehen wird. Dieser Ueberzug ist Lithensäure, welche er von drei verschiedenen Individuen erhielt. Dieselbe Beobachtung ist auch von Fownes*) gemacht worden.

Hippursäure. Garrod**) hat die im Jahresberichte 1842, S. 567, mitgetheilte Angabe bestätigt, dass Benzoësäure, wenn sie eingenommen wird, Hippursäure im Menschenharn hervorbringt. Aber er fand nicht Ure's Angabe bestätigt, dass dadurch die Harnsäure in dem Harn verschwinden sollte. Ganz dieselbe Erfahrung ist von Wöhler und Keller***) gemacht worden. Erdmann†) und Marchand haben nachher gefunden, dass auf diese Weise Zimmetsäure ganz dieselbe Verwandlung erleidet.

Fownes††) gibt als sichere Methode zur Entfernung des färbenden Stoffs in der Hippursäure an, dass man dieselbe in siedendem Wasser auflöst, in die noch siedende Auflösung Chlorgas einleitet, bis sie nach Chlor riecht und dann rasch filtrirt. Beim Erkalten setzt sich die Säure noch unrein ab. Man löst sie dann in einer Lauge von kohlensaurem Alkali, behandelt die Lösung zur Wegnahme der Farbe mit Knochenkohle, und fällt sie aus der filtrirten Flüssigkeit durch Salzsäure wieder aus. Die von Liebig

*) Phil. Mag. XXI, 383.

**) Das. XX, 501.

***) Poggend. Ann. LVI, 638.

†) Journ. f. pract. Chem. XXVI, 491.

††) Phil. Mag. XXI, 282.

angegebene, ältere Methode scheint aber doch viel einfacher und zweckmässiger zu sein.

Kyesteïn.

Ueber das Kyestein oder den eigenthümlichen Stoff in der Urina gravidarum sind Untersuchungen von Stark*), welcher dasselbe *Gravidin* nennt, und von Kane und Griffit**) angestellt worden. Ihre Versuche legen dar, dass es ein albuminartiger Körper ist, über dessen Natur aus den damit angestellten Versuchen nichts geschlossen werden kann. Da er sich erst nach einigen Tagen zeigt und sich dann aus dem Harn absetzt, so sieht es wohl aus, als werde er durch einen Oxydationsprocess hervorgebracht, und als könne er sehr wohl Mulder's Bi- oder Trioxyprotein sein, besonders das letztere. Soviel kann mit Sicherheit gesagt werden, dass sich der frisch gelassene Harn bei Versuchen einem Harn ganz ähnlich verhält, welcher Albumin aufgelöst enthält.

Schleim.

Kemp***) hat unter Liebig's Leitung den Schleim aus der Gallenblase eines Ochsen analysirt. Er wurde von der Galle abfiltrirt und von der Innenseite der Blase mit einem Platinmesser abgeschabt, dann durch Auswaschen mit Alkohol von Galle, und mit Aether von Fett befreit. Er war nach dem Trocknen dunkelolivengrün. (Reiner Gallenschleim ist nach meinen Versuchen gelblich und durchsichtig. Jener scheint Cholepyrrhin enthalten zu haben, welches beim Trocknen grün wird). Er gab 10,05 bis 10,02 Asche, deren

---

*) Pharm. Centralbl. 1842, S. 289.

**) Das. 1843, S. 111.

***) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLIII, 115.

Bestandtheile nicht angegeben worden sind. Der brennbare Antheil davon wurde bestehend gefunden aus (C = 75,82):

	Gefunden			Atome	Berechnet
Kohlenstoff	52,54	52,46	52,25	48	52,84
Wasserstoff	7,95	7,64	7,83	78	7,09
Stickstoff	14,33	14,46	14,84	12	15,40
Sauerstoff / Schwefel	25,18	25,44	25,08	17	24,67

Die Formel ist nach der Voraussetzung aufgestellt worden, dass das Protein = $C^{48}H^{72}N^{12}O^{14}$ sei, und dass der Schleim aus 1 Atom Protein bestehe, welches sich mit den Bestandtheilen von 3 Atomen Wasser vereinigt habe, und sie beweist auf das Vollständigste, dass die Voraussetzung unrichtig ist. Ein so grosser Fehler, wie $\frac{3}{4}$ Procent Wasserstoff, ist in einer Analyse unmöglich. Ein Fehler von 1 Procent Stickstoff überschreitet ebenfalls bedeutend die gewöhnlichen Anforderungen, welche man an eine Approximation zu dem Richtigen stellt, besonders wenn man zur Bestimmung des Stickstoffgehalts die Ammoniak-Bildungsmethode anwendet, wie hier geschehen ist.

Kemp gibt an, dass die Pikrinsalpetersäure ein vortreffliches Reagens für Schleim sei, wenn keine proteinartigen Körper vorhanden sind, aber er hat hinzuzufügen vergessen, worin die Reaction besteht. — In einem anderen Journal *) hat er aber nachgetragen, dass sie darin besteht, dass er aus seinen Auflösungen dadurch gefällt wird. Aber da er seine Versuche mit keinen anderen als mit dem Schleim der Gallenblase angestellt

*) Buchner's Repertor. XXVIII, 78.

hat, so theilen alle Säuren die Vortrefflichkeit der Pikrinsalpetersäure, und Essigsäure übertrifft sie darin, dass sie die gewöhnlicheren proteinartigen Körper nicht niederschlägt.

Kemp machte den Versuch, Gallenschleim in Wasser in einem zugeblasenen Glasrohr aufzulösen, welches in einem Oelbade erhitzt wurde. Bei + 120° war es, wie Kautschuck in Terpenthinöl, aufgequollen, bei + 180° hatte es sich gelb gefärbt, bei + 210° löste es sich rasch auf; aber Kemp liess darauf, anstatt, wie seine Vorgänger, dasselbe dann zwischen + 200° und + 210 zu erhalten, die Temperatur so hoch steigen, dass das Rohr und mit demselben auch der Oelbad-Apparat zerschlagen wurde.

Milch, Kügelchen darin u. Wirkung des Butterns.

Donné*) hat angegeben, dass, wenn man einen Tropfen Milch zwischen zwei ebenen Glasplatten stark zusammendrückt und diese dann in den Focus eines zusammengesetzten Mikroscops bringt, die Milchkügelchen sich zerplatzt zeigen, indem das Fett zu einen kleinen länglichen Tropfen ausgepresst ist, und die dasselbe umschliessende Hülle sich zu einem langen und schmalen Körper zusammengerollt hat. Dies stimmt wohl mit dem überein, was früher angegeben worden ist, dass sich nämlich Fett in einer Flüssigkeit, welche Casein oder Albumin aufgelöst enthält, mit einer coagulirten Hülle davon umkleidet, wodurch mit Fett gefüllte Blasen entstehen, die in dem Liquidum schwimmen, ohne zusammenfliessen zu können. Romanet**) hat gezeigt, dass durch Zer-

*) L'institut, Nr. 450, p. 279.

**) Das. Nr. 435, p. 151.

reiben der Hüllen dieser Blasen während des Butterns der Milch das aufgeschlämmte Fett in Berührung kommt und sich zu Klumpen von Butter ansammelt. Dass die Buttermilch immer sauer wird, schreibt er der raschen Einwirkung des Butterfetts auf die in der Flüssigkeit aufgelösten Stoffe zu, vorher verhindert durch die Hülle, welche dasselbe umgab, und der während des Butterns vermehrten Berührungsfläche mit der Luft.

Butterfett.

Bromeis*) hat eine sehr genaue Untersuchung über das Butterfett angestellt, welche zur Berichtigung dessen, was wir vorher darüber wussten, sehr wichtige Resultate herausgestellt hat. Er schüttelte die Butter mit +80° warmem Wasser, bis dieses dadurch nicht mehr milchig wurde, sondern bis die letzte davon abgegossene Portion vollkommen klar abfloss. Dann liess er das klare gelbe Fett so langsam erkalten, dass das festere Fett sich in Körnern daraus absetzen konnte, worauf dasselbe in einer hydraulischen Presse von dem noch flüssigen Fett befreit wurde. Der Sicherheit wegen schmolz man das erstarrte und gepresste Fett wieder, liess es erkalten und presste es wieder aus. Das so erhaltene feste Fett war hart und spröde, und schmolz bei +36°. Es löste sich in einem siedenden Gemenge von 2 Theilen Alkohol und 3 Th. Aether, und wurde daraus krystallisirt erhalten. Das Angeschossene wurde mit demselben Gemenge noch zweimal umkrystallisirt, dann ausgepresst, und mit Wasser gekocht, um allen Alkohol und Aether daraus

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLII, 46.

auszutreiben. Es war nun rein und hatte seinen Schmelzpunkt bei + 48°. Es war hart und spröde, ohne alle Merkmale von Krystallisation. Dieses Fett ist Margarin, d. h. margarinsaures Lipyloxyd, ohne Spur von Stearin.

Um zu diesem Resultat zu gelangen, wurde es verseift und die dadurch erhaltene fette Säure untersucht. Während der Verseifung entwickelte es einen widrigen Geruch nach frischer Butter oder altem Käse, und es wies dadurch aus, dass noch nicht alles Butyrin daraus abgeschieden worden war. Daher wurde die, nach beendigter Verseifung und Abscheidung erhaltene fette Säure mehrere Male wiederholt mit Wasser gekocht, welches die flüchtigen Säuren der Butter auflöst.

Nachdem dies geschehen war, versuchte Bromeis fractionirte Krystallisationen aus der Auflösung in siedendem Alkohol, und die erste Krystallisation mit der nachfolgenden zu vergleichen, besonders mit der letzten, weil, wenn die fette Säure noch aus mehreren gemengt gewesen wäre, die Mengungsproportion darin verschieden gewesen sein würde, und man also einen Unterschied in den Krystallen, sowohl in Betreff ihrer Zusammensetzung als auch in anderen Verhältnissen, hätte entdecken können. Aber es zeigte sich, dass sie vollkommen identisch waren. Nach derselben Weise untersuchte er das Natronsalz der Säure, indem er es mit weniger Alkohol kochte, als dieser auflösen konnte, und indem er das sich zuerst Auflösende mit dem sich zuletzt Auflösenden verglich; aber auch diese Vergleichung gab dasselbe Resultat. Die so geprüfte Säure wurde analysirt und gab (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	75,321	34	75,601
Wasserstoff	12,510	68	12,559
Sauerstoff	12,169	4	11,840.

Es wurden nicht weniger als 6 Verbrennungsanalysen angestellt, in welchen der Kohlenstoffgehalt zwischen 74,87 und 75,43, und der Wasserstoffgehalt zwischen 12,36 und 12,72 variirte.

Wiewohl der Kohlenstoffgehalt nicht völlig die theoretische Zahl erreichte, und der Wasserstoffgehalt um 0,36 variirte, so wiesen diese Resultate doch aus, dass die angeführten Atomzahlen für die Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure die richtigen sein müssen, denn wenn die Analysen und Formeln nach einem richtigen Atomgewicht berechnet werden, so wird bei einer gut gemachten Analyse der Wassergehalt immer eine sichere Controle für die Richtigkeit der Formel, weil der Wasserstoffgehalt von allen Bestandtheilen bei der Analyse der richtigen Zahl am nächsten ausfällt. Mit 1 Aequivalent Wasserstoff weniger oder mehr fällt die Zusammensetzung aus zu:

	Atome	Berechnet	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	34	75,88	34	75,323
Wasserstoff	66	12,24	70	12,881
Sauerstoff	4	11,88	4	11,796

Bei keinem Versuch war also der Wasserstoffgehalt so niedrig, dass er der ersteren, oder so hoch, dass er der letzteren Atomzahl entspricht. Dass der Kohlenstoff durch Verbrennung der fetten Säuren nicht völlig erhalten wird, ist ein gewöhnlicher Umstand, der von der Schwierigkeit herrührt, den letzten Rest davon zu verbrennen.

Das Silbersalz der Margarinsäure wurde bei der Analyse zusammengesetzt gefunden aus $\dot{A}g + C^{34} H^{66} O^{3}$, woraus folgt, dass die wasserhaltige Säure $= \dot{H} + C^{34} H^{66} O^{3}$ ist. — Bei der Analyse des Silbersalzes wurden 8,72 Proc. Wasserstoff und 30,99 Proc. Silberoxyd erhalten; zufolge der Rechnung nach der Formel hätte es 8,729 Wasserstoff und 30,77 Proc. Silberoxyd enthalten müssen, was also als eine völlige Bestätigung angesehen werden kann. Er analysirte auch die Salze von Bleioxyd und von Baryterde. Aus dem ersteren erhielt er 30,10 Bleioxyd und 8,83 Wasserstoff. Die Rechnung gibt 29,922 Bleioxyd und 8,836 Wasserstoff. Das letztere gab 22,66 Baryterde und 9,52 Wasserstoff. Die Rechnung gibt 22,58 Baryt und 9,752 Wasserstoff. Zuletzt analysirte er auch das margarinsaure Aethyloxyd, welches bestand aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	76,00	38	76,555
Wasserstoff	12,76	76	12,718
Sauerstoff	11,24	4	10,727.

Das feste Fett in der Butter ist also mit aller Sicherheit dieselbe Art von Margarin, welche im Thierfett im Allgemeinen enthalten ist.

Dagegen ist der leichter schmelzende, flüssige Theil darin nicht dasselbe Elain, welches im Talg enthalten ist, sondern es ist eine Verbindung von Lipyloxyd mit einer eigenthümlichen, flüssigen, fetten Säure, welche Bromeis *Butterölsäure* nennt, und welche eine von der bereits bekannten Oelsäure abweichende Zusammensetzung hat.

Er verseifte das flüssige Butterfett, schied die fette Säure ab, befreite sie durch Kochen mit

Wasser von flüchtigen fetten Säuren, bildete daraus ein Bleioxydsalz und löste dies in Aether auf, wobei das dasselbe begleitende margarinsaure Bleioxyd zurückblieb.

Das Bleisalz wurde dann zersetzt, die Säure von Neuem mit Bleioxyd verbunden, und der Sicherheit wegen wieder der Behandlung mit Aether unterworfen. Die von dem Bleioxyd durch Salzsäure abgeschiedene fette Säure ist flüssig und gelblich. Löst man sie in ihrer 20fachen Gewichtsmenge Alkohol und behandelt diese Lösung mit Thierkohle, so verliert sie die Farbe, und wird farblos wie Wasser.

Die Eigenschaften dieser neuen Säure sind noch nicht genauer studirt worden. Sie ist unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether, und gibt mit Basen Salze, die sich im Allgemeinen in Aether auflösen.

Sie besitzt eine grosse Neigung sich höher zu oxydiren. Sie absorbirt Sauerstoff aus der Luft, ohne dass Kohlensäuregas dabei entwickelt wird, und scheint dadurch in einen höheren Oxydationsgrad überzugehen, gleichwie wir im vorhergehenden gesehen haben, dass ähnliche auch aus anderen fetten Säuren hervorgebracht werden, wenn man sie in gelinder Wärme mit braunem Bleisuperoxyd behandelt. Aber die Verbindung mit mehr Sauerstoff, welche auf diese Weise hervorgebracht wird, ist noch nicht abgeschieden oder untersucht worden. Inzwischen ist dieser Umstand die Ursache, weshalb die Butterölsäure nicht frei von dieser Einmengung erhalten, so wie auch nicht durch Trocknen in der Luft von Wasser befreit wird. Aus diesem Grunde gehen die Analysen

der wasserhaltigen Säure zu sehr variirende Resultate, als dass sie zur Berechnung ihrer Zusammensetzung mit einiger Zuverlässigkeit angewandt werden konnten, wiewohl ihre Abweichung von der Zahl der gewöhlichen Oelsäure so bedeutend war, dass sie deutlich eine andere Säure ist. Inzwischen schienen die Analysen ihrer Salze bessere Resultate zu geben. Das durch doppelte Zersetzung von butterölsaurem Ammoniak und Chlorbarium bereitete Barytsalz gab bei 4 Versuchen 22,08 bis 22,57 Proc. Baryterde. Die Verbrennungsanalyse gab:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	58,89	34	59,61
Wasserstoff	8,89	60	8,73
Sauerstoff	10,07	4	9,33
Baryt	22,15	1	22,33

Der Kohlenstoffgehalt ist zu gering ausgefallen. Das Uebrige passt einigermassen zu der Formel.

In ihrem Natronsalz wurden 10,66 Proc. Natron gefunden. Nach der Rechnung würde der Natrongehalt = 10,51 sein.

Das butterölsaure Aethyloxyd, ein dünnflüssiges, farbloses Liquidum, ohne besonderen Geruch und Geschmack, wurde zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,52	38	75,291
Wasserstoff	11,52	70	11,522
Sauerstoff	13,96	5	13,187.

In allen diesen Analysen fiel der Kohlenstoffgehalt zu klein aus; aber da die Säure die Eigenschaft besitzt, sich in der Luft höher zu oxy-

diren, so dürfte es wohl schwerlich möglich sein, das Präparat frei von dem höher oxydirten Theil zu bekommen, wofern es nicht in Zukunft gelingen sollte, die Salze der höher oxydirten Säure von denen der unveränderten Säure zu scheiden.

Die Analysen der wasserhaltigen Säure haben alle einen Ueberschuss an Wasserstoff gegeben, bei 8 Analysen variirend zwischen 11,58 und 12,57 Proc. Dies schreibt Bromèis dem Umstande zu, dass sich durch Chlorcalcium nicht alles fremde Wasser aus der Säure entfernen lässt, und sucht dies dadurch zu beweisen, dass wenn man eine bestimmte Gewichtsmenge von der Säure mit einem bestimmten Gewicht Bleioxyd vermischt, und das Gemenge erhitzt, bis ihre Vereinigung stattgefunden hat, das Bleioxyd mehr Wasser aus der Säure austreibt, als nach der Rechnung darin enthalten sein sollte. Dies mag sich so verhalten oder nicht, aber es erklärt nicht den Ueberschuss an Wasserstoff, denn das Wasser enthält nicht mehr als 11,09 Proc., die Säure aber über 11,58 Proc. Wasserstoff. Je wasserhaltiger also die Säure wird, desto geringer muss ihr Wasserstoffgehalt ausfallen. Ist sie nach der angegebenen Formel zusammengesetzt, so besteht sie aus:

	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	34	74,226
Wasserstoff	62	11,246
Sauerstoff	5	14,531,

$= \dot{H} + C^{34} H^{60} O^{4}$. Aber gerade der Umstand, dass die wasserhaltige Säure, welche Bromeis mit aller Vorsicht bereitet hatte, um sie gegen eine grössere Veränderung durch den Einfluss der Luft zu schützen, so viel Wasserstoff mehr

enthält, weist aus, dass wir noch weit entfernt sind, mit der Zusammensetzung aufs Reine gekommen zu sein, weshalb ich mir die Erlaubniss nehme, den ausgezeichneten Entdecker derselben aufzufordern, die Untersuchung über diese Säure nicht eher aufzugeben, als bis das Zusammensetzungsverhältniss richtig klar geworden ist.

Buttersäure.

Chevreul's Analyse der Buttersäure führte zu einem Resultat, wonach diese Säure aus $C^8 H^{11} O^3$ bestehen würde. Dies veranlasste Bromeis auch diese Säure zu analysiren, um zu erfahren, ob die Anzahl von Wasserstoffatomen = 10 oder 12 ist. Er wählte zur Analyse das Barytsalz und fand dieses zusammengesetzt aus (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	31,021	8	31,094
Wasserstoff	4,002	12	3,874
Sauerstoff	15,597	3	15,522
Baryterde	49,380	1	49,510.

Es ist also klar, dass die wasserfreie Buttersäure = $C^8 H^{12} O^3$ und die flüssige = $\dot{H} + C^8 H^{12} O^3$ ist.

Durch Bestimmung der verschiedenen Quantität von Margarinsäure, Butterölsäure und Buttersäure, welche aus dem Butterfett erhalten werden, bestimmt er die Zusammensetzung der Butter zu:

Margarin	68
Butterelain	30
Butyrin	2.

Die relativen Quantitäten dieser Fettarten können aber nicht als unveränderlich angesehen werden, sondern sie variiren deutlich nach ungleichem

Futter und anderen Umständen, welche einen Einfluss auf die milchgebende Kuh haben.

Allantoin.

Pelouze*) hat einige Untersuchungen über das Allantoin mitgetheilt. Durch Behandlung mit Salpetersäure oder Salzsäure verwandelt es sich in Harnstoff und eine eigenthümliche Säure, welche Pelouze *Allantursäure nennt.* Wird die Lösung in Salpetersäure im Wasserbade bis zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so löst dieser salpetersaures Ammoniumoxyd und Harnstoff auf, während die Allantursäure ungelöst zurückbleibt. Diese Säure besteht aus $C^{10}H^{14}N^8O^9$. Sie entsteht dadurch, dass sich aus 3 Atomen Allantoin mit 4 Atomen Wasser, 2 Atome Harnstoff und 2 Atome Allantursäure bilden, wie folgende Uebersicht ausweist.

3 Atome Allantoin

$$(C^8H^{12}N^8O^6) + 4\dot{H} = 24C + 44H + 24N + 22O$$

2 At. Harnstoff $= 4C + 16H + 8N + 4O$

2 At. Allantursäure $= 20C + 28H + 16N + 18O$

$$= 24C + 44H + 24N + 22O.$$

Man kann diese Säure auch zusammengesetzt betrachten aus 2 At. Lithénsäure ($= C^5H^4N^4O^3$), verbunden mit 3 Atomen Wasser.

Diese Säure ist nicht flüchtig, sondern sie wird durch trockne Destillation unter Entwicklung von Blausäure zerstört. Sie löst sich leicht in Wasser und hat einen wenig sauren Geschmack.

Sie ist schon vor Pelouze von Christian Gmelin hervorgebracht worden, der aber keine Beschreibung davon mitgetheilt und ihr auch kei-

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 70.

nen Namen gegeben hat. Sie bildet sich nach Pelouze, wenn man sowohl Lithénsäure als auch Allantoin mit Bleisuperoxyd im Ueberschuss, oder wenn man sie mit Chlor oder Salpetersäure behandelt. Das Bleisuperoxyd verwandelt das Allantoin auch in der Kälte in Allantursäure und in Harnstoff. Das Allantoin wird durch Erhitzen mit Wasser unter höherem Druck in diese Säure und in kohlensaures Ammoniak verwandelt. Wir müssen hoffen, dass der ausgezeichnete Chemiker, welcher diese Beobachtungen mitgetheilt hat, diesen Gegenstand nicht in diesem gegenwärtigen, halberforschten Zustande lässt.

Krankheits-Producte. Ranula.

L. Gmelin*) hat die Flüssigkeit aus einer Ranula untersucht (Vergl. Jahresb. 1842, S. 553). Sie war zähflüssig wie Schleim und enthielt 97,34 Proc. Wasser, 2,02 Proc. von einem Albumin, welches einem aufgequollenen Schleim ähnlicher war als Albumin, eine Spur von Fett, Kochsalz und extractartige Stoffe, welches theils nur in Wasser und theils sowohl in Wasser als auch in Alkohol löslich waren, zusammen 0,64 von einem Procent. Sie war also sehr verschieden vom Speichel.

Gichtknoten.

Marchand**) hat einen Gichtknoten aus einem Kniegelenk analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

Lithénsaurem Natron .	34,20
Lithénsaurem Kalk . .	2,12
Kohlensaur. Ammoniak	7,86
Kochsalz	14,12

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 301.

**) Journ. f. pr. Ch. XXVII, 95.

Thierstoff	. . . .	32,53
Wasser	. . . .	6,80
Verlust	. . . .	2,37

Polyp in der Vagina.

Girardin *) hat einen, durch die chirurgische Operation aus der Vagina genommenen Polypen untersucht, der sich nach allen damit angestellten Versuchen als Fibrin verhielt.

Eiter.

Lehmann **) und Messerschmidt haben eine Untersuchung über den Eiter mitgetheilt. Sie haben unter einem zusammengesetzten Mikroscope die Veränderungen betrachtet, welche der Eiter und seine Kügelchen durch den Einfluss von verschiedenen Reagentien erleidet, um dadurch zu einer genaueren Kenntniss der Constitution und der chemischen Natur des Eiters zu gelangen. Diese Abhandlung enthält viele wichtige Winke, die auch andere thierchemische Verhältnisse betreffen, aber sie ist nicht von der Beschaffenheit, dass ein Auszug daraus gemacht werden kann. Da sie beabsichtigen, in Zukunft vollständigere chemische Untersuchungen über den Eiter mitzutheilen, wovon dies nur vorläufige Versuche waren, so werde ich wohl in Zukunft wieder darauf zurückkommen.

Stoffe von Thieren. Leberthran von Raja clavata und R. batis.

Girardin ***) und Preissier haben einige Untersuchungen über den Leberthran von Raja clavata und R. batis angestellt. Er ist klar, hellgelb und hat einen Geruch, der dem des Wallfischthrans ähnlich ist. Specif. Gewicht = 0,928. Er ist völlig neutral und setzt, wenn man ihn

*) Journ. de Ch. et de Pharm. II, 376.
**) Journ. f. pract. Chem. XXVI, 155.
***) Das. S. 399.

der Luft aussetzt, ein festeres Fett ab, dessen Bildung bald nachher aufhört, so dass er sich dann nach dem Filtriren klar erhält. Alkohol löst bei + 100° nicht mehr als 1½ Procent von seinem Gewicht auf. Siedender Aether löst 88 Procent auf, aber der grösste Theil scheidet sich beim Erkalten wieder ab. Chlorgas wirkt wenig darauf. Die Farbe wird dadurch nicht zerstört, auch bleibt der Geruch, aber es scheidet sich von dem festen Fett ein wenig mehr ab. Durch Kali wird er leicht verseift. Das Liter Oel enthält 0,18 Grammen Jodkalium, welches sich nicht anders daraus abscheiden lässt, als durch Zerstörung der Seife im Feuer, worauf es von Alkohol aufgelöst wird. Marchand erhielt 0,165 Grm. von 1 Liter Leberthran von Bergen.

Leberthran von Gadus Species.

Ueber die Zusammensetzung des sogenannten Berger Leberthrans ist von De Jongh *) in Mulder's Laboratorium eine ausführliche Untersuchung angestellt worden. Der Thran wird aus den Gadus-Species: Morrhua, Molva, Carbonarius, Callarias, Pollachius und Merlangus erhalten. Der Dorsch (Gadus Morrhua) liefert den meisten und besten. Darauf folgt zunächst der Gadus Carbonarius, und zuletzt kommt G. Pollachius, der in Norwegen Haakjering oder Haifisch genannt wird, den man in geringerer Menge fängt, wiewohl er sehr thranreich ist.

Der Thran wird nur aus der Leber erhalten, die man zu diesem Zweck in Tonnen zusammenlegt, worin man sie liegen lässt, bis sich das Oel abscheidet und oben auf schwimmt, worauf

*) Scheik. Onderzoekn. 4 Stuk. p. 337.

man es abnimmt. Dies wird *blanker Leberthran* (Oleum jecoris Aselli flavum) genannt. Darauf wird die Lebermasse noch einige Zeit sich selbst überlassen, während der sich noch mehr von dem Oel abscheidet, welches *braunblanker Leberthran* (Ol. j. A. subfuscum) genannt wird. Hierauf kocht man den Leber-Rückstand mit Wasser, wodurch sich auf diesem noch mehr Oel abscheidet, welches abgenommen und brauner Leberthran (Ol. j. A. fuscum s. nigrum) genannt wird. Alle diese Sorten von Leberthran wurden direct von Bergen erhalten und von De Jongh analysirt.

Seine Methode bestand darin, dass er zunächst mit Wasser alles darin lösliche aus dem Thran auszog, was dann besonders analysirt und hauptsächlich aus Bestandtheilen von der Galle bestehend gefunden wurde. Darauf wurde das übrig gebliebene Oel verseift, und die dadurch gebildeten fetten Säuren und das Glycerin besonders untersucht, so wie auch die Stoffe, welche sich dabei gleichzeitig abschieden.

Schwefel und Phosphor wurden durch Zerstörung des Oels mit Salpetersäure bestimmt, wozu es erforderlich war, dass man nur kleine Quantitäten von dem Oel nach einander zu der Säure setzte, und die Säure nach beendigter Einwirkung erkalten liess, ehe eine neue Portion von dem Oel hinzugefügt wurde, und die Operation musste 10 bis 12 Tage lang unterhalten werden. — In Betreff der übrigen, sehr interessanten Einzelheiten dieser schönen analytischen Arbeit muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Die procentischen Resultate dieser Analysen umfasst die folgende tabellarische Uebersicht:

	100 Th. enthalten		
	Brauner Leberthran	Braunblanker L.	Blanker L.
Oelsäure mit Gaduin u. zwei nicht untersuchten Stoffen . . .	69,78500	71,75700	74,03300
Margarinsäure	16,14500	15,42100	11,75700
Glycerin	9,71100	9,07300	10,17700
Buttersäure	0,15875	——	0,07436
Essigsäure	0,12506	——	0,04571
Fellinsäure u. Cholinsäure, verunreinigt durch ein wenig Fett	0,29900	0,06200	0,04300
Bilifulvin und Bilifellinsäure mit ein Paar unbestimmten Stoffen	0,87600	0,44500	0,26300
Ein eigenthümlicher Stoff löslich in Alkohol von 30°	0,03800	0,01300	0,00600
Ein in Wasser, Alkohol u. Aether löslicher Stoff	0,00500	0,00200	0,00100
Jod	0,02950	0,04060	0,03740
Chlor mit wenig Brom . . .	0,08400	0,15880	0,14880
Phosphorsäure	0,05365	0,08790	0,09133
Schwefelsäure	0,01010	0,08595	0,07100
Phosphor	0,00754	0,01136	0,02125
Kalkerde	0,08170	0,16780	0,15150
Talkerde	0,00380	0,01230	0,00880
Natron	0,01790	0,06810	0,05540
Verlust	2,56900	2,60319	3,00943

In dem braunen Leberthran wurde eine Spur von Eisenoxyd gefunden.

Die braune Farbe des Thrans hängt von einem Körper ab, der in allen Sorten davon enthalten ist, der aber von Anfang an gelb ist, und durch den Einfluss der Luft immer mehr braun gefärbt wird. Dieser Körper folgt der Oelsäure, auch wenn man ihre Verbindung mit Bleioxyd in Aether

auflöst, um sie von margarinsaurem Bleioxyd zu scheiden. Wird darauf das ölsaure Bleioxyd durch Schwefelsäure zersetzt, so erhält man eine dunkelbraune, fast schwarze Oelsäure, welche, wenn man sie in Alkohol auflöst und die Lösung mehrere Male mit Thierkohle behandelt, zuletzt ihre braune Farbe verliert und gelb wird. Verdunstet man aber dann die Lösung, so dass die Oelsäure allein zurückbleibt, so ist sie wieder eben so gefärbt. Dies weist aus, dass sie einen Körper enthält, der in der Luft braun wird, und dessen veränderter Theil von der Kohle gebunden wird.

Um diesen Körper zu bekommen, wurde die Oelsäure mit einer so starken Natronlauge gesättigt, dass das ölsaure Natron in der Flüssigkeit ungelöst blieb, welche dann nach dem Abfiltriren eine braune Farbe hatte.

Aus dieser Flüssigkeit wurde dann jener Körper durch Neutralisirung des Alkali's mit Schwefelsäure niedergeschlagen, in Gestalt von braungelben Flocken, die oben auf schwammen, dann auf ein Filtrum gesammelt, gewaschen und in Alkohol von 0,87 specif. Gewicht aufgelöst wurden, nach dessen Verdunstung derselbe zurückblieb. In diesem Zustande und nach dem Trocknen bei $+ 100^0$ hat er folgende Eigenschaften: Seine Farbe ist schwarzbraun, in dünnen Theilen durchscheinend rothbraun. Er riecht nach Thran, lässt sich entzünden und brennt mit klarer Flamme und mit Zurücklassung einer nicht schwer verbrennbaren Kohle. In feuchtem Zustande ist er weich, in trocknem hart, spröde und leicht zu Pulver zu zerreiben, welches eine rothbraune Farbe hat. Dieses Pulver ist unlöslich in

Wasser und nicht mehr völlig in Alkohol und in Aether auflöslich. Die Lösung darin ist braun gefärbt und das, was diese Lösungen nach dem Erhitzen bis zu + 100° zurücklassen, ist wiederum nicht mehr vollkommen in Alkohol löslich. Bei jeder neuen Auflösung und Verdunstung bis zur Trockne lässt der Rückstand beim Wiederauflösen eine Portion ungelöst zurück. Nachdem dies eilf Mal wiederholt worden war, so zeigte sich der Rückstand zuletzt vollkommen wieder auflöslich. Seine Quantität war bedeutend geringer geworden, und er besass nun deutlich eine ölartige Natur.

Um den veränderlichen Körper zu gewinnen, wurde der braune Stoff in Alkohol gelöst, die Lösung verdunstet und das Ungelöste daraus abfiltrirt, was noch vier Mal wiederholt wurde. Die fünfte Lösung in Alkohol wurde mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol gefällt. In der nun blos gelben Lösung bleiben Verbindungen von Bleioxyd mit Oelsäure und mit einem oder ein Paar organischen Stoffen zurück, die in zu geringer Menge erhalten wurden um studirt werden zu können.

Gaduin.

Der Niederschlag wurde wohl ausgewaschen, durch kohlensaures Natron zersetzt, die Flüssigkeit von dem gebildeten Carbonate abfiltrirt, dann mit verdünnter Schwefelsäure niedergeschlagen, der Niederschlag auf ein Filtrum genommen, gewaschen und getrocknet. Der so erhaltene Körper ist es, welchen er *Gaduin* genannt hat. Er ist dunkelbraun, geschmack- und geruchlos, kann entzündet werden und brennt mit leuchtender Flamme, die im Anfange nach Essigsäure riecht

und dann einen eigenthümlichen thranartigen Geruch annimmt; zuletzt bleibt eine Spur von Asche zurück. Er gibt bei der trocknen Destillation keine Spur von Ammoniak. Ob er auf Lackmus sauer reagirt, ist nicht angegeben worden. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol von 0,87 und in Aether, aber nach dem Verdunsten der Lösung bis zur Trockne, ist er nicht mehr vollkommen wieder auflöslich. Er ist hart, zerspringt in glänzende und durchscheinende Stücke, welche ein rothbraunes Pulver geben. Er löst sich nicht in verdünnten Säuren, wird von concentrirter Schwefelsäure in gelinder Wärme mit blutrother Farbe aufgelöst und aus dieser Lösung sowohl durch Wasser als auch durch genaue Sättigung der Säure mit Alkali wieder niedergeschlagen. Salpetersäure löst ihn in mässiger Wärme nicht auf. Fein zertheilt und in Wasser aufgeschlämmt, wird seine Farbe durch eingeleitetes Chlorgas gebleicht. Von Alkalien wird er mit rothgelber Farbe aufgelöst. Bei der Analyse wurde er zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,13):

	Gefunden	Atome	Berechnet.
Kohlenstoff	68,456	35	68,896
Wasserstoff	7,506	46	7,521
Sauerstoff	24,038	9	13,583.

Durch drei Analysen des aus einer jeden Thransorte bereiteten Bleisalzes und eine Analyse des Silbersalzes wurde, wenn $\dot{R}$ das Metalloxyd bedeutet, die Formel $= \dot{R} + C^{35} H^{44} O^{8}$ erhalten, woraus folgt, dass die Formel für das Gaduin $= \dot{H} + C^{35} H^{44} O^{8}$ ist.

Der braune, in Alkohol und Aether unlösliche Körper, welcher durch Verdunstung der Gaduin-Lösungen und Trocknen des Rückstandes bei + 100° erhalten wurde, ist dunkelbraun, fast schwarz, glänzend, gibt ein rothbraunes Pulver, verbrennt mit Flamme, riecht dabei anfangs nach Essigsäure und nachher thranähnlich, ganz so wie Gaduin. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und in Säuren, und er verwandelt sich durch siedende Schwefelsäure in ein kohlschwarzes Pulver. Concentrirte Säure löst ihn in der Wärme auf und Wasser scheidet ihn in Flocken wieder daraus ab. Mit Alkali vereinigt er sich zu rothbraunen Auflösungen.

Er wurde nach dem Trocknen bei + 110° analysirt und gab (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	65,43	39	65,774
Wasserstoff	7,04	52	7,285
Sauerstoff	27,53	12	26,941

Bei einer anderen Analyse fiel der Wasserstoffgehalt zu 7,09 aus.

Es ist also klar, dass das berechnete Resultat nicht mit dem gefundenen übereinstimmt, denn ¼ Procent Wasserstoff zu wenig ist ein weit grösserer Fehler, als bei einer gut gemachten Analyse stattfinden darf.

De Jongh hat nicht versucht, eine von den Verbindungen dieses Körpers mit Basen zu analysiren, welche so leicht hätten hervorgebracht werden können mit Hülfe seiner gesättigten Verbindung mit Ammoniak.

Als dieser Körper bei + 140° getrocknet wurde, entwichen saure Dämpfe, durch welche Lackmus-

papier geröthet wurde. Die hierbei zurückbleibende Portion wurde analysirt und nach seiner Berechnung mit dem Gaduin gleich zusammengesetzt gefunden, nämlich = $C^{35} H^{46} O^{9}$. Bei einer Vergleichung dieser Analyse ergibt sich aber, dass auch das so Getrocknete ¼ Procent Wasserstoff zu wenig enthielt, um damit überein stimmen zu können.

De Jongh, welcher seine Aufmerksamkeit nicht auf diese Abweichung richtete, glaubt, dass der braune in Alkohol unlösliche Körper durchs Trocknen bei + 140° ein Atom wasserfreie Essigsäure verloren habe, denn

1 Atom Gaduin	=	35C + 46H + 9O
1 Atom Essigsäure	=	4C + 6H + 3O
geben zusammen	=	39C + 52H + 12O.

Aber gegen diese Ansicht streitet 1) dass sie nicht mit dem analytischen Resultate übereinstimmt, und 2) dass 1 Atom wasserfreie Essigsäure nicht weggeht, ohne entweder mit Wasser verbunden zu sein, oder ohne in dem Rückstande eine Veränderung durch dessen Zersetzung in andere Producte, z. B. in Kohlensäure und Aceton hervorgebracht zu haben.

In welchem Grade das bei + 140° Getrocknete die Eigenschaften des wiederhergestellten Gaduins besass, ist nicht angegeben worden. Ich habe mich bei der Untersuchung dieses Körpers besonders aufgehalten, weil er meiner Meinung nach eine grosse Aufmerksamkeit verdient. Beim Durchlesen der damit angestellten Versuche habe ich eine so grosse Aehnlichkeit in seinen Verhältnissen mit der Bilifulvinsäure in der Galle

gefunden, dass ich grosse Veranlassung habe zu vermuthen, dass De Jongh's Gaduin die ursprüngliche Bilifulvinsäure sein dürfte, und dass der rothbraune, in Alkohol und in Wasser unlösliche Körper, welchen ich aus dem Bilifulvin nach vielen und langen Processen zu seiner Abscheidung erhielt, vielleicht der braune Körper gewesen ist, in welchen das Gaduin durch wiederholte Abdunstungen verwandelt wird. Die Wissenschaft würde dem verdienstvollen Verfasser gewiss sehr verbunden werden, wenn er von diesem Gesichtspunkte aus diesen Körper einer gegenaueren Untersuchung unterwerfen wollte.

De Jongh erkannte die flüchtigen Säuren des Leberthrans für Buttersäure und Essigsäure. Er schied sie auf gewöhnliche Weise aus dem verseiften Fett durch Destillation ab, sättigte das Destillat mit Baryterde und verdunstete bis zur Trockne. Von dem zurückgebliebenen Salz war ein Theil in wasserfreiem Alkohol löslich und ein anderer Theil nicht. Der erstere wurde durch Verbrennung analysirt, und zwei damit ausgeführte Analysen stimmten mit der Formel $\dot{Ba}+C^8H^{12}O^3+\dot{H}$ überein; die Analyse eines sauren Barytsalzes gab $\dot{Ba}+2C^8H^{12}O^3+6\dot{H}$. Das in dem Alkohol ungelöste Salz wurde in Betreff seiner Eigenschaften und Zusammensetzung mit essigsaurer Baryterde übereinstimmend gefunden. — De Jongh äussert die Vermuthung, dass sich die Säure aus dem Delphinfett auf ähnliche Weise in Buttersäure und in Essigsäure dürfte theilen lassen. Dies möchte übereilt sein. Chevreul, der einen anerkannten Namen wegen der Genauigkeit in seinen Angaben hat, fand nach dem alten Atomgewicht des Koh-

lenstoffs 65 Proc. Kohlenstoff in der wasserfreien Phocensäure; die Buttersäure enthält nach demselben Atomgewicht 62 Proc., und die Essigsäure nur 47½ Proc. Kohlenstoff; demnach enthält ein Gemenge von beiden noch weniger Kohlenstoff als die Buttersäure allein. — Im Uebrigen ist die Aehnlichkeit zwischen den Salzen der Phocensäure und der Buttersäure so gross, dass sie wohl eine erneuerte Untersuchung der ersteren, so wie sie aus dem Fett von Delphinus Globiceps erhalten wird, veranlassen dürfte.

Das Vorkommen der Essigsäure in dem Fett des Leberthrans in einer solchen Form, dass sie sich durch Wasser nicht daraus ausziehen lässt, ist in so fern merkwürdig, als sie eine Fettart von essigsaurem Lipyloxyd vorauszusetzen scheint.

Lithofellinsäure.

Hankel *) und Heumann **) haben gezeigt, dass die Lithofellinsäure (Jahresb. 1843, S. 576.), von sogenannten Bezoaren herrührt, deren Masse hauptsächlich davon ausgemacht wird, und dass die Darmconcretionen, welche Göbel und Wöhler analysirt haben, so weit man aus deren Beschreibung urtheilen kann, auch Bezoare gewesen sind. Diese sind Darmconcretionen, und Hankel fand in zwei von ihm untersuchten einen Kern von einer Frucht, die von einer Acacia herzurühren schien. Sie konnten also auf keine Weise als Gallensteine betrachtet werden. Aus diesem Grunde schlägt Hankel vor, den Namen der Säure in *Benzoarsäure* umzuändern, was ich für sehr zweckmässig halte, auch wenn

*) Poggend. Ann. LV, 481.

**) Annal. de Ch. u. Pharm. XLI, 303.

sich diese Steine aus Bestandtheilen der Galle während des Durchgangs durch den Darmcanal bilden, was wohl aus der grossen Analogie, welche diese Säure mit den übrigen harzähnlichen Säuren besitzt, die durch Metamorphose der Galle entstehen, vermuthet werden kann.

Cetin.

Lawrence Smith*) hat eine sehr schöne Arbeit über das Cetin (den vollkommen gereinigten Sperma Ceti) mitgetheilt, aus der eine viel einfachere Zusammensetzung desselben hervorgeht, als man vermuthet hatte. Man betrachtete dasselbe nach Chevreul's und Dumas's Versuchen als margarinsaures und ölsaures Aethal. Smith's Versuche legen dar, dass es keine von diesen Säuren enthält, sondern dass es Aethal ist, verbunden mit einer einzigen Säure, welche nicht Margarinsäure ist, wiewohl sie mit dieser viel Aehnlichkeit hat. Richtig reines Cetin gibt bei der Verseifung keine Spur von einer flüssigen fetten Säure, und es bringt bei der Destillation keine Fettsäure und auch kein Acrolein hervor.

Ich übergehe die Einzelheiten seiner Versuche, welche im Ganzen keine andere sind, als Chevreul zur Reinigung des Cetins und Dumas zur Scheidung der Bestandtheile desselben anwandte. Die fette Säure, welche das Cetin enthält, nennt Smith *Acide etalique*. Uebereinstimmender mit der Herleitung der Namen für die fetten Säuren ist es, wenn man sie *Cetinsäure* nennt, welchen Namen ich in der schwedischen Nomenklatur anwenden will.

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 40.

Die durch Krystallisation aus der Auflösung in warmem Alkohol gereinigte Cetinsäure hat folgende Eigenschaften: sie krystallisirt in kleinen feinen Nadeln, welche moosähnlich zusammenwachsen, oder auch in blumenkohlähnlichen Massen. Sie schmilzt bei + 55° und erstarrt krystallinisch, Gruppen von concentrischen Nadeln bildend. Sie ist farblos, durchscheinend, hat Wachsglanz, und lässt sich unverändert überdestilliren. Bei + 50° ist sie nach allen Verhältnissen in heissem Alkohol von 0,820 auf*löslich*, und sie krystallisirt daraus wieder beim Erkalten. Die Lösung röthet stark Lackmuspapier. In Aether ist sie sehr auflöslich, und man erhält sie deshalb daraus nicht regelmässig krystallisirt.

Er analysirte sowohl die krystallisirte Säure als auch das Silberoxydsalz derselben mit folgenden Resultaten (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	74,81	32	75,045
Wasserstoff	12,47	64	12,467
Sauerstoff	12,72	4	12,488,

$= \dot{H} + C^{32}H^{62}O^{3}$. Atomgewicht = 3203,49. In dem Silbersalz wurden 31,77 Proc. Oxyd gefunden; nach der Rechnung enthält es 31,95 Proc. Ich halte es für überflüssig, die wohl damit übereinstimmenden Zahlen der Analyse, durch Verbrennung des Salzes erhalten, anzuführen.

Das Cetin wurde auch analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	80,173	64	80,04
Wasserstoff	13,230	128	13,30
Sauerstoff	6,597	4	6,66.

Es besteht also aus:

1 Atom Cetinsäure	$= 32C + 62H + 3O$
1 Atom wasserfreiem Aethal	$= 32C + 66H + O$
1 Atom cetinsaures Aethal	$= 64C + 128H + 4O.$

Wird das Cetin der trocknen Destillation bei $+ 360^0$ unterworfen, so geht es langsam über. Das Destillat hat einen höheren Schmelzpunkt als das Cetin, und es reagirt sauer. Es besteht aus wasserhaltiger Cetinsäure, gemengt mit Ceten ($= C^{32}H^{64}$).

Dieses Ceten ist ein flüchtiges Oel, welches gewöhnlich durch Destillation des Aethals mit wasserfreier Phosphorsäure erhalten wird (Jahresb. 1837, S. 389). Dadurch gehen von 1 Atom des sogenannten wasserhaltigen Aethals, $= C^{32}H^{68}O^2$, 2 Atome Wasser ab, die mit der Phosphorsäure verbunden zurückbleiben, während $C^{32}H^{64}$ überdestillirt, ganz so wie bei der Destillation von schwefelsaurem Aethyloxydkali C^4H^8 übergeht und 1 Atom Wasser mit Schwefelsäure verbunden zurückbleibt. — Bei der Destillation von Cetin übt die wasserfreie Cetinsäure dieselbe Wirkung auf die mit ihr verbundene Base aus: die Säure vereinigt sich mit 1 Atom Wasser zu wasserhaltiger Säure, wodurch sich das Ceten bildet und mit der Säure überdestillirt.

Dieses einfache und schöne Resultat, welches so vortrefflich mit der Ansicht übereinstimmt, dass das Cetin cetinsaures Aethal ist, hat Smith zu einem ganz entgegengesetzten Begriff geführt, nämlich zu dem, dass das Cetin nicht Cetinsäure und Aethal enthalte, sondern dass diese durch den Einfluss des Alkali's entstandene Producte der Metamorphose seien, gleichwie wasserhaltige Ce-

43 *

tinsäure und Ceten Producte der Metamorphose durch Wärme sind. Dies ist in so fern richtig, als in den Cetin weder wasserhaltige Cetinsäure noch wasserhaltiges Aethal enthalten ist; aber seiner Meinung nach sind sie darin auch nicht in wasserfreiem Zustande enthalten. Ich halte die Gründe, welche er für diese Ansicht anführt, für nicht so wichtig, um hier angeführt zu werden.

Die Cetinsäure ist inzwischen nicht neu, sie ist schon früher von Dumas (Jahresb. 1842, S. 560) dargestellt worden. Aber derselbe erhielt sie durch starkes Erhitzen des Aethals mit einem mit Kalk gemengten Kalihydrat; er gab ihre Zusammensetzung richtig an und nannte sie ebenfalls Aethalsäure. Das wasserhaltige Aethal $= C^{32}H^{68}O^{2}$, verliert durch diese Reaction 6 Atome Wasserstoff und zersetzt 1 Atom Wasser, unter Entwickelung von 8 Atomen Wasserstoff als Wasserstoffgas, worauf $C^{32}H^{62}O^{3}$ mit dem Kali verbunden übrig bleibt. Durch die Aehnlichkeit in der procentischen Zusammensetzung mit der Margarinsäure wurde ich am angeführten Orte zur Aeusserung der Vermuthung geführt, dass sie Margarinsäure wäre, was sich nun als unrichtig herausgestellt hat.

Smith versuchte das Cetin der Einwirkung von siedender Salpetersäure auszusetzen, und setzte sie fort, so lange sich noch eine Zersetzung der Salpetersäure zeigte. Das Endproduct davon war eine krystallisirende Säure, deren Zusammensetzung und Verhältnisse mit denen der Adipinsäure (Jahresb. 1842, S. 309) übereinstimmten.

Stenhouse *) hat ebenfalls Verbrennungsanalysen mit dem Cetin angestellt, wobei es nicht gelungen zu sein scheint, den Kohlenstoffgehalt völlig zu verbrennen, und bei allen Versuchen bekam er über 11 Proc. Wasserstoff.

Aethal.

Derselbe hat auch das Aethal analysirt und dabei ebenfalls variirende Zahlen erhalten, welche aber mit der Formel übereinstimmen, die aus Chevreul's und Dumas's Analysen berechnet worden ist, nämlich $= C^{32}H^{68}O^{2}$. Es ist aus Dumas's Untersuchungen bekannt, dass derselbe das Aethal als die Base im Sperma Ceti mit 1 Atom Wasser verbunden betrachtet $= C^{32}H^{66}O + \dot{H}$. Aber das Aethal ist eben so wenig diese Basis, wie Glycerin Lipyloxydhydrat oder Alkohol Aethyloxydhydrat ist. Die Base im Cetin ist ein Körper für sich, den wir noch nicht isolirt dargestellt haben, und Aethal ist ebenfalls ein Körper für sich, der fettartig neutral und unvereinbar mit Säuren ist, und aus dem sich durch andere Oxyde kein chemisch gebundenes Wasser abscheiden lässt. Wenn es nicht zu irrigen Begriffen führen soll, kann man nicht für beide einerlei Benennung anwenden. Ich schlage daher hier, gleichwie S. 404 bei den Betrachtungen über die Base in den fetten Oelen, vor, der Base im Cetin einen eigenen Namen zu geben, und da wir schon für die meisten Basen dieser Art die Namen von griechischen Wörtern hergeleitet haben, z. B. Methyl, Oenyl, Lipyl, so will ich $C^{32}H^{66}$ *Ketyl*, von κητος, Cetus, und die Base *Ketyloxyd* nennen. Der wissenschaftliche

*) Phil. Mag. XX, 271.

Name für das Cetin wird *cetinsaures Ketyloxyd.* Wird das Ketyloxyd durch Kalihydrat von der Säure abgeschieden, so vereinigen sich die Bestandtheile von 1 Atom Wasser mit 1 Atom von dem Oxyd zu $C^{32}H^{68}O^{2}$, welches Aethal ist, ganz so wie 1 Atom Aethyloxyd, $C^{4}H^{10}O$, in dem Augenblicke seiner Abscheidung mit den Bestandtheilen von 1 Atom Wasser zusammentritt zu $C^{4}H^{12}O^{2}$, welches Alkohol ist. Dies ist auch der Grund, weshalb Dumas das Aethal zu den Alkoholarten zählt.

Aethal mit Kohlensulfid.

Ein interessanter neuer Beweiss für die Analogie mit Alkohol ist von De la Provostaye*) und Desains dargelegt worden, indem sie gezeigt haben, dass es sich zu Kohlensulfid ganz so verhält, wie Alkohol in den von Zeise beschriebenen Xanthaten. Wird Aethal in Kohlensulfid aufgelöst, bis dieses damit gesättigt worden ist, so erhält man ein farbloses, durchsichtiges Liquidum. Wirft man in dieses feines Pulver von Kalihydrat, so fängt dies sogleich an darauf einzuwirken, was nach ein paar Stunden beendigt ist. Die Proportionen sind nicht angegeben worden. Man erhält eine breiförmige Masse, die mit ihrer 3 bis 4fachen Volummenge Alkohol gemengt und in einem verschlossenen Gefäss mit der Vorsicht erhitzt wird, dass sie nicht ins Sieden kommt. Die heisse klare Lösung wird dann von einem dicken, rothbraunen, schweren, alkalischen Liquidum, welches noch nicht untersucht worden ist, abgegossen, worauf sie beim Erkalten ein Salz in leichten Härchen absetzt,

*) Ann. de Ch. et de Phys. VI, 494.

welches mit wenig kaltem Alkohol und darauf mit Aether abgewaschen, und durch Auflösen in wenigem siedendem wasserfreien Alkohol und Erkalten der Lösung umkrystallisirt wird. Das so erhaltene Salz wurde mit vieler Sorgfalt analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	57,00	34	57,18
Wasserstoff	9,29	64	9,26
Schwefel	18,04	4	18,04
Sauerstoff	2,31	1	2,23
Kali	13,36	1	13,29.

Es besteht aus $\dot{K}\ddot{C} + C^{32}H^{64}O\ddot{C}$, d. h. es würde, wenn das Ketyloxyd darin gegen Aethyloxyd ausgewechselt wird, Zeise's Kali-Xanthat sein.

Das Kali-Ketyloxyd-Sulfocarbonat ist weiss, geruch- und geschmacklos, fettig anzufühlen, schwerlöslich in kaltem Alkohol und sehr hygroscopisch. Es lässt sich jedoch schwierig mit Wasser durchfeuchten, wodurch es allmälig zersetzt wird unter Abscheidung von Aethal, welches anfangs röthlich ist aber nachher weiss wird. Beim Erhitzen schmilzt es, riecht dabei anfangs knoblauchartig, darauf nach Kohlensulfid und zuletzt nach Aethal. Es kann entzündet werden und lässt nach dem Verbrennen einen kohligen Rückstand, welcher Schwefelkalium enthält. Seine Lösung in Alkohol hat einen Stich ins Gelbe und gibt mit Salzen von Erden und Metalloxyden Niederschläge, welche den entsprechenden Xanthaten ähnlich sind, aber sie fällt nicht, wie die von Kali-Aethyloxyd-Sulfocarbonat, eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd. Wird es mit einer

Säure vermischt, so vereinigt sich diese mit dem Kali, das Aethal wird frei und von dem Kohlensulfid geschieden. Mit zu Pulver geriebenem Barythydrat wird auf ähnliche Weise, wie mit dem Kalisalze ein gelatinöses Barytsalz erhalten. Mit essigsaurem Bleioxyd wird ein weisser voluminöser Niederschlag gebildet, der sich nach ein oder zwei Tagen schwärzt. Zinnsalze geben einen weissen gelatinösen Niederschlag. Quecksilberchlorid gibt einen weissen Niederschlag, der bald nachher gelb und verändert wird. Salpetersaures Silberoxyd bildet einen schön gelben Niederschlag, der in wenig Augenblicken braun und nachher schwarz wird, auch im Dunkeln. Diese Verbindungen sind also den Xanthaten ähnlich, aber sie haben weit weniger Dauerhaftigkeit, wie diese.

Cetin mit Salpetersäure.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf Cetin sind unter Liebig's Leitung von Radcliff *) Versuche angestellt worden. Er fand, dass wenn man Wallrath in einer Retorte mit mässig starker Salpetersäure geschmolzen erhält, ohne zu kochen, die Zersetzung langsam aber sicher geschieht. Die Salpetersäure destillirt nicht über, sondern es geht nur Wasser über, gemengt mit einer öläbnlichen flüchtigen Säure, welche er in zu kleiner Menge erhielt, um sie untersuchen zu können, von der er aber vermuthet, dass sie Oenanthylsäure (Azoleinsäure) sei. Der Wallrath wird deutlich verändert, aber nicht aufgelöst. Nachdem die Einwirkung zwischen Säure und Wallrath ein paar Tage fortgedauert hat, enthält die flüssige Säure Bernsteinsäure, die durch

*) Ann. d. Ch. und Pharm. XLIII, 349.

Verdunstung daraus krystallisirt erhalten werden kann. Aus der concentrirten Mutterlauge, aus welcher keine Bernsteinsäure mehr anschiesst, erhält man eine körnig angeschossene Säure in Menge, und diese ist Pimelinsäure.

Durch eine noch weiter getriebene Einwirkung bekommt man eine andere, in Wasser leicht lösliche Säure, welche in durchsichtigen, blumenkohlähnlichen Krystallen anschiesst. Diese Säure wurde aus $C^6H^{10}O^4$ zusammengesetzt gefunden und sättigte 1 Atom Silberoxyd. Aber eine völlig beendigte Untersuchung davon ist noch nicht mitgetheilt worden.

Meteorschleim.

Mulder*) hat die schleimige Substanz untersucht, welche zuweilen des Morgens auf dem Rasen gefunden wird und deren Ursprung unbekannt ist; man hat sie bald für eine durch den Thau aufgequollene Tremella, bald für eine herabgefallene Sternschnuppe gehalten, und im Uebrigen sehr verschiedene Meinungen darüber angegeben. Mulder's Versuche setzen es ausser allem Zweifel, dass sie ein Thierschleim ist, durch Wasser im höchsten Grade aufgequollen, so dass der feste Schleim darin nur einen sehr kleinen Theil ausmacht. Er fand darin Knochenerde, eine Spur von Protein, wenig milchsaures Natron und Kochsalz. Der Schleim wurde durch Verbrennung analysirt und gab:

Kohlenstoff	50,53	51,03
Wasserstoff	6,53	6,77
Stickstoff	9,27	9,58
Sauerstoff	33,67	32,62.

*) Scheik. Oederzoek. I, 34.

Mulders Meinung über ihren Ursprung ist, dass sie in Wasser aufgequollener Schleim aus dem Eileiter von Fröschen sei.

Luft in Eiern.

Von einigen Chemikern ist angegeben worden, dass die Luft in den Eiern weniger reich an Sauerstoffgas sei, als die gewöhnliche atmosphärische. Hierüber hat Wöhler *) Versuche mitgetheilt, welche ausweisen, dass dies nicht der Fall ist, wie dies auch eine sehr natürliche Folge der Diffusion der Gase durch die Schale und durch die Eihaut zu sein scheint. Dagegen schien die Luft in Eiern wenige Augenblicke nach dem Legen nicht mehr als ungefähr 18 Proc. Sauerstoffgas zu enthalten.

Sauerstoffgas-Entwickelung von Infusorien.

Wöhler **) hat einen schleimigen Körper beschrieben, welcher sich in dem concentrirten Salzwasser auf dem Salzwerke zu Rodenberg in Hessen, während der Sommer-Monate bildet, und welcher den Boden der Behälter ½ Zoll hoch bedeckt. Er ist graugelb gefärbt und füllt sich mit grossen Luftblasen, welche bis zu 51 Proc. Sauerstoffgas auf 49 Proc. Stickgas enthalten. Unter dem Mikroscope sieht man, dass dieser Schleim aus unzähligen Infusionsthieren besteht, die nach Ehrenberg Frustula salina sind, nebst anderen Bacillarien. Der Schleim im Ganzen enthält Stickstoff. Dies ist also eine Zugabe zu den in einem vorhergehenden Jahresberichte mitgetheilten Beobachtungen von Morren, wo es jedoch aussieht, als hätte die Sauerstoffgas-Entwickelung aus dem Blattgrün durch Sonnenlicht stattgefun-

---

*) Ann. d. Ch. u. Pharm. XLI, 121.

**) Poggend. Ann. LVII, 308.

den, während sie hier von den Thieren herzurühren scheint.

Thiere, welche eine hohe Temperatur aushalten.

Spallanzani hatte bemerkt, dass einige kleine Thiere, die den Entomazoen angehören, und welche er Ratiferen und Tardigraden nannte, bei trocknem Wetter vollkommen austrocknen mit Verlust ihrer Form und aller Merkmahle von Leben, die sie aber durch Befeuchten mit Wasser wieder erhalten. Dies ist von Anderen bestritten worden. Doyer *) hat Spallanzani's Beobachtung bestätigt. Das Thier stirbt im aufgeweichten Zustande bei + 50°, aber nach dem Trocknen verträgt es + 120° ohne das Vermögen zu verlieren, im Wasser wieder Leben zu bekommen. Selbst wenn ein Haufen von diesen Thieren bis zu + 140° erhitzt wird, so behalten viele davon das Vermögen, in Wasser wieder Leben zu erhalten. Dies wird einfach dadurch erklärt, dass das Albumin in ihren Flüssigkeiten in aufgelöster Form durch Wärme coagulirt wird, dass dasselbe aber nach dem Eintrocknen stark erhitzt werden kann, ohne in einen coagulirten Zustand überzugehen.

Metamorphosen-Producte Leim.

Ich führte im letzten Jahresberichte, S. 568, an, dass Scherer gefunden zu haben glaubte, dass das leimgebende Gewebe und der daraus durch Kochen gebildete Leim einerlei Zusammensetzung hätten, aber dass dieser eine andere Formel habe, wie die von Mulder angegebene.

Van Goudoever **) hat eine Untersuchung vorgenommen, um die Richtigkeit der Mulder'schen Formel zu beweisen. Scherer hatte

*) L'Institut No 451, p. 289.

**) Scheik. Onderzoek. 3 Stuk, p. 251.

nur + 100° zum Trocknen des leimgebenden Gewebes angewandt. Als Goudoever den Leim bei + 100° trocknete, bis sich sein Gewicht nicht mehr verminderte, so verlor er 14,444 Proc. weggehendes Wasser; aber durch Trocknen bei + 120° in wasserfreier Luft verlor er nachher noch 1,41 Procent. Der hierauf analysirte Leim gab denselben Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff, welchen Mulder erhalten hatte (Jahresb. 1840, S 721).

Hierbei ist jedoch die eine und andere Bemerkung zu machen. Der Leim enthält nach Mulders Analysen 50,05 Proc. Kohlenstoff (nach C = 76,428) und 6,48 Proc. Wasserstoff. Das leimgebende Gewebe enthält nach Scherer 50,997 Proc. Kohlenstoff (C = 75,82) und 7,075 Proc. Wasserstoff, was eine Abweichung um 1 Proc. Kohlenstoff und ½ Proc. Wasserstoff ist. Wenn die Analysen gut gemacht sind, so kann der Wasserstoffgehalt keinen grösseren Fehler haben, als einige Einheiten in der zweiten Decimale. Wenn Mulder's Versuche und Formel *) nach dem richtigern Atomgewicht berechnet werden, so fallen die Resultate auf folgende Weise aus:

	Leim v. Hirschorn	Fischleim	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,423	50,119	13	49,942
Wasserstoff	6,477	6,644	20	6,382
Stickstoff	18,350	18,313	4	18,104
Sauerstoff	25,750	24,907	5	25,570.

Es ist klar, dass Scherer's Zahlen nicht zu dieser Zusammensetzung passen, aber sie passen auch nicht zu seiner eigenen Formel. Da man

*) Poggend. Annal. XL, 279.

glauben muss, dass Scherer's Analysen zu denen gehören, die gut ausgeführt zu nennen sind, so sind sie nach meiner Ansicht beweisend, dass das leimgebende Gewebe und der Leim nicht eine gleiche Zusammensetzung haben, und dass bei der Leimbildung eine Metamorphose des Gewebes vor sich geht.

Mulder*) hat angegeben, dass Cop unter seiner Leitung Verbrennungsversuche mit einer in kaltem Wasser ausgelaugten und bei + 125° getrockneten Hausenblase (d. h. der Haut, die durch Kochen in Hausenblasenleim verwandelt wird) gemacht und darin (C = 75,12) 51,366 Kohlenstoff und 6,71 Wasserstoff gefunden habe. Dies weicht ebenfalls, besonders im Kohlenstoffgehalt, von der Zusammensetzung des Leims ab. Aber Mulder glaubt, dass dies von den Gefässen herrühre, die sich in der Haut verzweigen, und die sich im Sieden nicht auflösen. Dies würde wohl durch Bestimmung der Quantität des Unlöslichen ausgemittelt werden können, aber da dies nach Scherer's Analyse, berechnet nach C = 75,12, im Maximum nicht mehr als 52,823 Kohlenstoff enthält, was zur Erhöhung des Kohlenstoffgehalts von 49,994 bis auf 51,366 voraussetzen würde, dass gerade die Hälfte der Haut von Gefässen ausgemacht werde, so ist dies darum sehr wenig wahrscheinlich, besonders da der unlösliche Rückstand nicht sehr bedeutend ist.

Van Goudoever hat ferner die Zusammensetzung des Leims untersucht, welcher durch anhaltendes Sieden sein Vermögen, zu gelatiniren,

---

*) Scheik. Onderzoek. 1 Stuk, 67.

verloren hat. Dadurch hat es sich ausgewiesen, dass er seine Zusammensetzung behält, aber dass er sich chemisch mit 1 Atom Wasser vereinigt, so dass er aus $C^{52}H^{82}N^{16}O^{21} = 4(C^{13}H^{20}N^{4}O^{5}) + \dot{H}$ zusammengesetzt ist.

Die Analysen stimmen mit der Rechnung gut überein. Er vergleicht dies mit der leimreichsten von den Verbindungen mit chloriger Säure, welche Mulder untersucht hat, welche aus $4(C^{13}H^{20}N^{4}O^{5}) + \ddot{Cl}$ besteht, und welche, wenn die chlorige Säure durch ein Alkali daraus weggenommen wird, einen nicht erstarrenden Leim in der Lösung zurücklässt.

Marchand *) hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass die Zusammensetzungsformel für den Leim so beschaffen sein könne, dass dieser, gleichwie das Protein, 40 Atome Kohlenstoff enthält, wenn er $C^{40}H^{62}N^{12}O^{15}$, d. h. Protein + 2N + 3O wäre, und aus (C = 75,0) 50,52 Kohlenstoff, 6,52 Wasserstoff, 17,69 Stickstoff und 25,27 Sauerstoff bestände, was auch mit den Proportionen in dem gerbsauren Leim vereinbar sein würde. Dies hat jedoch gegen sich, 1) ½ Procent Kohlenstoff mehr, als alle Analysen des Leims gegeben haben, u. 2) dass es wohl nicht leicht angenommen werden kann, dass Protein die Bildung von Leim durch Hinzufügung von Stickstoff veranlasst, ohne dass Wasserstoff mitfolgt. Wahrscheinlicher möchte es wohl sein, dass Verbindungen, die stickstoffhaltiger wie Protein sind, aus diesen entstehen, wenn sich die

*) Journ. f. pr. Chem. XXVII, 84.

anderen Grundstoffe als Bestandtheile von neuen Verbindungen daraus abscheiden.

Leimzucker.

Ich erwähnte im Jahresberichte 1842 S. 554, der verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung des Leimzuckers, welche von Mulder und Boussingault vertheidigt werden, so wie auch der hiernach corrigirten Analyse des Letztern, wobei ich bemerkte, dass mir sowohl die grössere Einfachheit als auch die grössere Wahrscheinlichkeit auf Mulder's Seite zu liegen scheine. Der letztere *) hat denselben Gegenstand wieder in Untersuchung gezogen, und beharrt bei seinen Formeln, nach von Buijs Ballot angestellten Analysen mit dem Leimzuckerbleioxyd, die damit vollkommen übereinstimmen, nämlich dass

Leimzucker ist . . $=C^8H^{14}N^4O^5+2\dot{H}$.
Verbind. d. Leimzuckers
mit Metalloxyden $=C^8H^{14}N^4O^5+2\dot{R}$.
Leimzuckersalpetersäure $=C^8H^{14}N^4O^5+2\overset{.....}{N}+4\dot{H}$.
Leimzuckersalpetersaure
Salze . . . . . $=C^8H^{14}N^4O^5+2\dot{R}\overset{.....}{N}+2\dot{H}$,

was sich in ungleichen Sättigungsgraden so ändert, dass sich 1 Atom von der Säure mit $3\dot{R}+\dot{H}$ oder mit $4\dot{R}$ vereinigt, in welchem letzteren Falle die Verbindung wasserfrei ist.

Das ist so zu verstehen, dass die Säure aus 1 Atom wasserhaltigem Leimzucker und 2 Atomen wasserhaltiger Salpetersäure besteht $=\dot{H}C^8H^{14}N^4O^5+2\dot{H}\overset{.....}{N}$. In der ersten Art von Salzen ist 1 Atom wasserhaltiger Leimzucker mit 2 Atomen wasserfreiem salpetersauren Salz verbunden, z. B.

*) Scheik. Onderzoek. 1 Stuk, p. 17.

$\dot{H}^2C^8H^{14}N^4O^5+2\dot{P}b\ddot{\ddot{N}}$. In der dritten Art ist 1 Atom wasserfreies Leimzuckermetalloxyd mit 2 Atomen ebenfalls wasserfreiem salpetersauren Metalloxyd vereinigt, z. B. $\dot{P}b^2C^8H^{14}N^4O^5+2\dot{P}b\ddot{\ddot{N}}$, und in der zweiten Art ist ein Atom von der ersten mit 2 Atomen von der letzten Art verbunden. Vielleicht gibt es auch Verbindungen, wo 1 Atom von jeder verbunden ist.

Leim mit Chromsäure.

Persoz*) hat gefunden, dass der Leim durch Kochen mit Schwefelsäure, zweifach chromsaurem Kali und Wasser die Bildung von reinem Kohlensäuregas, Cyanwasserstoffsäure und schwefelsaurem Ammoniak veranlasst. Der Leim würde dabei, wenn nichts anderes dadurch gebildet wird, zersetzt werden mit Hinzufügung von 18 Atomen Sauerstoff aus der Chromsäure in 1 Aequivalent Ammoniumoxyd, 1 Aequivalent Cyanwasserstoffsäure, 11 Atome Kohlensäure und 5 Atome Wasser. Aber sonderbar würde es doch sein, wenn sich dabei nicht auch Ameisensäure bildete.

Leimbereitung.

Ruthay**) hat folgende Methode angegeben, um Leim ohne Sieden aus den Hautabfällen in Gerbereien zu bereiten. Man lässt die Abfälle in Flusswasser liegen, bis sie anfangen zu riechen und wäscht sie dann gut aus, entweder in einem Sack in fliessendem Wasser oder am besten durch Stampfen, während man Wasser darüber fliessen lässt. Dann bereitet man sich eine Lösung von schwefliger Säure in Wasser, die so stark ist, dass sie 1,035 spec. Gewicht hat. 11,2 Theile von der feuchten und etwas gepressten Masse werden

*) Journ. f. pr. Chem. XXVI, 53.

**) Ann. de Ch. u. Pharm. XLI, 236.

mit $2\frac{1}{2}$ Th. von dieser Säure übergossen, und damit in einem bedeckten Gefässe 24 Stunden lang stehen gelassen, worauf man die Säure davon abfliessen lässt, die Masse einige Male mit neuem Wasser abwäscht, und auf's Neue $2\frac{1}{2}$ Th. von der Säure darauf giesst und damit gut umrührt. Beim Oeffnen des Gefässes bemerkt man denn den Geruch nach dieser Säure. Die Masse wird nun durch gehöriges Waschen von der Säure befreit, ausgepresst, in einen Bottich gelegt, der davon zu $\frac{2}{3}$ angefüllt wird, und den man dann mit Wasser von $+ 43^0$ ganz anfüllt und bedeckt an einem warmen Orte 24 Stunden lang stehen lässt. Das denn abgezapfte Liquidum erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen Gelatina. Auf den Rückstand wird neues Wasser von einer etwas höheren Temperatur gegossen, welches nach 24 Stunden von Neuem Gelatina liefert, und man fährt so fort, so lange sich noch etwas auflöst. Diese Gelatina soll in verschlossenen Gefässen beliebig lange Zeit aufbewahrt werden können.

Chondrin.

Mulder*) hat eine neue Untersuchung des Chondrins oder des Knorpelleims mitgetheilt und das schwefelfreie zusammengesetzt gefunden aus (C = 75,12):

	Gefunden	Atome	Berechnet
Kohlenstoff	49,737	16	49,703
Wasserstoff	6,680	26	6,709
Stickstoff	14,570	4	14,642
Sauerstoff	29,013	7	29,946

Mulder rechnet jedoch die Anzahl der Atome doppelt so gross, was aber nicht consequent mit

*) Scheik. Onderzoek. 1 Stuk, p. 68.

der Formel des Leims ist. Es ist klar, dass mit so grossen Analogien in den Eigenschaften auch keine zu grosse Verschiedenheit in dem Atomverhältniss verbunden sein müsse.

Das Chondringewebe enthält Schwefel, aber in so geringer Menge, dass er nur 0,38 von 1 Procent ausmacht, was Mulder als 1 Atom Schwefel auf 20 Atome Chondrin, der obigen Formel entsprechend, betrachtet, in welchem Fall er 0,41 Proc. betragen würde. Hier kann jedoch schwerlich das Ganze als mit Schwefel verbunden betrachtet werden. Wahrscheinlich ist eine Schwefelverbindung, die analog mit der ist, welche mit Protein im Haar vorausgesetzt wird, zu 1 Atom mit einer gewissen Anzahl von nicht schwefelhaltigen Chondrinatomen vereinigt.

Schröder*) hat nachher gezeigt, dass wenn man Chlor in eine Lösung von Chondrin in Wasser leitet, ein weisser Niederschlag entsteht, der beim Trocknen meergrün und hart wird, und welcher bei der Analyse aus $C^{32}H^{52}N^{8}O^{14}+Cl$, oder nach der vorhergehenden Formel aus 2 Atomen Chondrin und 1 Aequivalent Chlor zusammengesetzt gefunden wurde. Die Analyse stimmt mit dem berechneten Resultat gut überein. Das Chlor kann durch Alkali daraus abgeschieden werden, indem unverändertes Chondrin zurückbleibt. Wenn dieses Verhalten, was dem des Leims nicht ähnlich ist, indem dieser die Bildung von chloriger Säure und eine Verbindung mit dieser veranlasst, so betrachtet werden kann, dass es ein verdoppeltes Atomgewicht für das

*) Scheik. Onderzoek. 3 Stuk, p. 269.